

Our Ref.:  
KON- 1854

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
K. Tasaka, et al :  
  
Serial No.: :  
  
Filed: Concurrently herewith :  
  
For: OPTICAL COMPENSATION FILM, VIEWING ANGLE :  
COMPENSATION...APPARATUS :  
- - - - -x

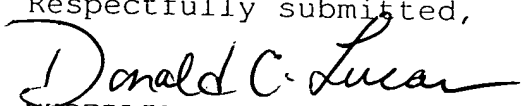
February 11, 2004

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. JP2003-041030 filed February 19, 2003.

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月19日

出願番号  
Application Number: 特願2003-041030  
[ST. 10/C]: [JP2003-041030]

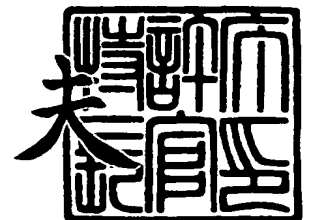
出願人  
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社



2003年11月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKT2564530  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08J 7/00  
C08J 5/00  
G02F 1/13  
G02F 1/1335

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 田坂 公志

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 矢島 孝敏

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 葛原 憲康

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 梅田 博紀

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学補償フィルム用支持体、光学補償フィルム、視野角補償一体型偏光板及び液晶表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースエステルフィルムの長手、幅手方向の光弾性係数をそれぞれ  $C(md)$ 、 $C(td)$  とした時、それぞれの値が  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-13} Pa^{-1}$  の範囲であり、かつ  $C(md) < C(td)$  の関係を満足し、さらに下記式 (I) により定義される該セルロースエステルフィルム面内のリターデーション  $R_0$  が  $20 \sim 70 nm$  の範囲にあり、下記式 (II) で定義される該セルロースエステルフィルムの厚み方向のリターデーション  $R_t$  が  $70 \sim 400 nm$  であり、フィルムの長手、幅手方向の  $80^\circ C$ 、 $90\% RH$  環境条件で  $50$  時間処理を行った前後での寸法変化率を、それぞれ  $S(md)$ 、 $S(td)$  とした時、それぞれの値が  $-1 \sim 1\%$  の範囲であり、かつ  $|S(md)| > |S(td)|$  の関係を満たすことを特徴とする光学補償フィルム用支持体。

$$(I) \quad R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向 (幅手方向) の屈折率であり、 $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向 (長手方向) の屈折率であり、 $n_z$  はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 $d$  はフィルムの厚さである。)

【請求項 2】 請求項 1 記載の光学補償フィルム用支持体を用いていることを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項 3】 請求項 1 記載の光学補償フィルム用支持体上に少なくとも一層以上の光学異方性層が設けられていることを特徴とする請求項 2 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 4】 請求項 1 記載の光学補償フィルム用支持体に用いられるセルロースエステルが下記式 (IV) 及び (V) を同時に満たすことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の光学補償フィルム。

$$(IV) \quad 2.55 \leq X + Y \leq 2.85$$

$$(V) \quad 1.4 \leq X \leq 2.85$$

(但し、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオニル基および／またはブチリル基の置換度である。)

【請求項5】 請求項1記載の光学補償フィルム用支持体に用いられるセルロースエステルフィルムの酢化度が59.0～61.5%の範囲であり、セルロースエステル100質量部に対して、芳香族環を少なくとも二つ有する化合物を0.1～20質量部含むことを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項6】 ネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層を有することを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項7】 円盤状液晶性化合物を含有する光学異方性層を有することを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項8】 2枚の保護フィルムおよび偏光子からなる視野角補償一体型偏光板において、該保護フィルムの少なくとも1枚が請求項2～7のいずれか1項に記載の光学補償フィルムであり、該光学補償フィルムにおける光学補償フィルム用支持体のセルロースエステルフィルムの遅相軸と該偏光子の透過軸とが実質的に平行であることを特徴とする視野角補償一体型偏光板。

【請求項9】 請求項8に記載の視野角補償一体型偏光板を用いていることを特徴とする液晶表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は光学補償フィルム用支持体、光学補償フィルム、視野角補償一体型偏光板及び液晶表示装置に関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

現在、セルロースエステルフィルム（代表的にはセルローストリアセテートフィルム）は、その透明性や光学的欠点のない特性からハロゲン化銀写真感光材料や光学フィルムに広く使用されている。特に液晶表示装置の偏光板用保護フィル

ムとしては、極めて好ましいとして重用されている。

#### 【0003】

ところで液晶表示装置は、正面から観察した画像に比較し斜め方向から観察したときに表示品質が低下する。これは液晶表示装置が持つ視野角特性が原因であり、この問題点を改良するためには適正な位相差補正機能を持つ視野角補償フィルムを、液晶セルと偏光子との間に配置する方法が有効であることが知られている（例えば特開 2000-154201 号公報、特開 2002-156527 号公報参照）。

#### 【0004】

しかし、これにより完全に問題が解決したと見なすことは出来ないことがわかってきた。

#### 【0005】

##### 【特許文献 1】

特開 2000-154201 号公報

#### 【0006】

##### 【特許文献 2】

特開 2002-156527 号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、上記問題の解決策を検討し、先に特願 2002-322323 号を出願した。明細書に記載されている視野角補償一体型偏光板は、偏光板保護フィルムに適正な位相差補正機能を付与することにより、視野角補償フィルムを偏光板に貼り付ける工程が省かれ、生産工程の簡略化および液晶表示装置の薄型化が達成出来る非常に有効な技術である。しかしながら、上記発明では幅手（ $t$  d）方向にフィルムを延伸したために、フィルムに残留ひずみが残る。この残留ひずみが経時での寸法変化を引き起こし液晶セルに接着している偏光板の膜剥がれなどを引き起こし実用上甚大な問題となっていた。

#### 【0008】

上記問題を解決するためには、例えば液晶セルと偏光板を貼合している接着剤

の接着力を向上させ物理的な寸法変化を抑える方法が考えられる。しかしながら、この手法では物理的な寸法変化は抑制されるものの、フィルムは見かけ上延伸もしくは収縮された状態となり、フィルムに応力がかかった状況を作り出すことになる。この応力はフィルムのリターデーションに変化を与え、ひいては経時での視野角特性に甚大な影響を及ぼし視野角特性の耐久性という観点から実用上の大きな課題となっていた。

#### 【0009】

即ち、本発明の目的は、優れた視野角補償機能を有する光学補償フィルムを提供し、経時での視野角補償機能の耐久性を向上させることが出来る光学補償フィルム用支持体、光学補償フィルム、視野角補償一体型偏光板及び液晶表示装置を提供することである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記の構成〔1〕～〔9〕を採ることにより達成された。

#### 【0011】

〔1〕 セルロースエステルフィルムの長手、幅手方向の光弾性係数をそれぞれ  $C(m d)$ 、 $C(t d)$  とした時、それぞれの値が  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-13} \text{ Pa}^{-1}$  の範囲であり、かつ  $C(m d) < C(t d)$  の関係を満足し、さらに下記式 (I) により定義される該セルロースエステルフィルム面内のリターデーション  $R_0$  が  $20 \sim 70 \text{ nm}$  の範囲にあり、下記式 (II) で定義される該セルロースエステルフィルムの厚み方向のリターデーション  $R_t$  が  $70 \sim 400 \text{ nm}$  であり、フィルムの長手、幅手方向の  $80^\circ\text{C}$ 、 $90\% \text{ RH}$  環境条件で  $50$  時間処理を行った前後での寸法変化率を、それぞれ  $S(m d)$ 、 $S(t d)$  とした時、それぞれの値が  $-1 \sim 1\%$  の範囲であり、かつ  $|S(m d)| > |S(t d)|$  の関係を満たすことを特徴とする光学補償フィルム用支持体。

#### 【0012】

$$(I) \quad R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向 (幅手方向) の屈折率であり、 $n_y$



は、フィルム面内の進相軸方向（長手方向）の屈折率であり、 $n_z$ はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 $d$ はフィルムの厚さである。）

〔2〕 〔1〕記載の光学補償フィルム用支持体を用いていることを特徴とする光学補償フィルム。

【0013】

〔3〕 〔1〕記載の光学補償フィルム用支持体上に少なくとも一層以上の光学異方性層が設けられていることを特徴とする〔2〕に記載の光学補償フィルム。

【0014】

〔4〕 〔1〕記載の光学補償フィルム用支持体に用いられるセルロースエステルが下記式（IV）及び（V）を同時に満たすことを特徴とする〔2〕又は〔3〕に記載の光学補償フィルム。

$$(IV) \quad 2.55 \leq X + Y \leq 2.85$$

$$(V) \quad 1.4 \leq X \leq 2.85$$

（但し、 $X$ はアセチル基の置換度、 $Y$ はプロピオニル基および／またはブチリル基の置換度である。）

〔5〕 〔1〕記載の光学補償フィルム用支持体に用いられるセルロースエステルフィルムの酢化度が59.0～61.5%の範囲であり、セルロースエステル100質量部に対して、芳香族環を少なくとも二つ有する化合物を0.1～20質量部含むことを特徴とする〔2〕～〔4〕のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0015】

〔6〕 ネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層を有することを特徴とする〔2〕～〔4〕のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0016】

〔7〕 円盤状液晶性化合物を含有する光学異方性層を有することを特徴とする〔2〕～〔4〕のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0017】

〔8〕 2枚の保護フィルムおよび偏光子からなる視野角補償一体型偏光板に

において、該保護フィルムの少なくとも 1 枚が〔2〕～〔7〕のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルムであり、該光学補償フィルムにおける光学補償フィルム用支持体のセルロースエステルフィルムの遅相軸と該偏光子の透過軸とが実質的に平行であることを特徴とする視野角補償一体型偏光板。

#### 【0018】

〔9〕 〔8〕に記載の視野角補償一体型偏光板を用いていることを特徴とする液晶表示装置。

#### 【0019】

先に触れた如く、液晶表示装置には一般的に視野角特性が存在し、液晶セルの法線方向から角度を持った位置から観察するとコントラストが低下する問題があった。この問題を解決するためには、液晶セルと偏光子の間に適当なリターデーションをもった位相差フィルム（光学補償フィルム）を配置することが効果的であることが知られている。一般的には、面内方向のリターデーション（ $R_0$ ）が 20～70 nm の範囲であり、かつ深さ方向のリターデーション（ $R_t$ ）が 70～400 nm であることが好ましい。

#### 【0020】

セルロースエステルフィルムのリターデーションを制御するには、用いるセルロースエステルの置換度および置換基の種類が重要な因子となってくる。本発明ではセルロースエステルのアセチル置換度を  $X$ 、プロピオニル基および／またはブチリル基の置換度を  $Y$  とした時に、 $2.55 \leq X + Y \leq 2.85$  であり、かつ  $1.4 \leq X \leq 2.85$  にし、さらにフィルムを延伸することにより光学補償偏光板（視野角補償一体型偏光板）として好適なリターデーションを得ることができた。

#### 【0021】

また、本発明では、セルロースエステルフィルムの酢化度が 59.0～61.5 % の範囲であり、かつ芳香族環を少なくとも二つ有する化合物をセルロースエステルフィルム 100 質量部に対して 0.1～20 質量部含むセルロースエステルフィルムを延伸することによって、視野角補償セルロースエステルフィルムとして好適なリターデーションを得ることが出来た。

## 【0022】

さらに、液晶表示板の視野角特性を改善するために、好適な位相差をもった光学補償セルロースエステルフィルムに棒状もしくは円盤状液晶性化合物を含有する層を設けることが有効であることが知られている。即ち、光学異方性層としては、棒状液晶分子を配向させネマティックハイブリッド構造とさせたもの、もしくは円盤状液晶分子の層を設けることにより視野角特性をさらに改善することができる。

## 【0023】

液晶表示装置の視野角特性を改善するために、光学補償セルロースエステルフィルムの遅相軸と偏光子の透過軸が実質的に平行もしくは直交していることが黒表示した場合の光漏れを抑制する観点から重要である。また、上記のごとく、セルロースエステルフィルム上に液晶性化合物により光学異方性層を塗設することにより視野角特性を改善することが出来る。この場合、支持体であるセルロースエステルフィルムの遅相軸と光学異方性層の遅相軸が直交することが非常に好ましい。

## 【0024】

液晶表示装置を工業的に大量生産することを考慮するなら、液晶性化合物を塗設して液晶性化合物を配向させ、光学異方性化合物を含む光学異方性層を形成するためにはセルロースエステルフィルムのロール状態でのラビングを行う必要性があるが、幅手方向へのラビングは非常に困難であり、長手方向（進行方向）にラビングする方がずっと容易である。一方、セルロースエステルフィルムの遅相軸をこれと直交させるためには、その幅方向に延伸を行うのが望ましい。偏光子を延伸により作るにはその長手方向がよいから、偏光子の吸収軸は長手方向、透過軸は幅手方向となり、結局、視野角補償セルロースエステルフィルムの遅相軸と偏光子の透過軸が実質的に平行であることが好ましい。

## 【0025】

また、ネマティック型高分子液晶性化合物を、深さ方向に液晶分子のプレチルト角が変化するハイブリッド配向をとる構造を光学異方性層として導入することにより、さらに視野角が改善することが知られている。

## 【0026】

視野角特性の経時変化は、経時でのリターデーションの変化に起因する。発明者らは鋭意研究の結果、光弾性係数の異方性と寸法変化の異方性に着目し本発明に至った。光弾性係数は応力に対してのリターデーション変化の応答性を表し、寸法変化は経時でのフィルムにかかる応力の大きさに関する値であると考えられる。例えばセルロースエステルフィルムを幅手（ $t$  方向）に延伸した場合、幅手方向の経時による寸法変化の絶対値は長手（ $m$  方向）に比較して大きな値をとり、さらに幅手方向の光弾性係数が大きくなる。リターデーション変化は、光弾性係数が大きく寸法変化の絶対値が大きいほど大きくなると考えられ、 $t$  方向では $m$  方向に比較しこの二つの相乗効果で大きく変化する。結果、経時での視野角変化が大きくなり、結果として耐久性に乏しいフィルムとなる。本発明では延伸後に、例えば適度の熱を加える等を行うことにより、延伸方向に残るひずみの緩和を行うことにより、光弾性係数の大きい方向での寸法変化の絶対値を小さくすることにより視野角補償機能の耐久性を向上させた。

## 【0027】

また、本発明における実質的に平行とは、あまり問題にならない範囲で平行からずれていても良いという意味であり、対象となるものの軸がなす角度がほぼ $\pm 10^\circ$  以内であり、好ましくは $\pm 3^\circ$  以内、更に好ましくは $\pm 1^\circ$  以内である。一方、実質的に直交とは $90^\circ$  から一定の幅を有してもよいという意味であり、その幅とは具体的には $80^\circ \sim 100^\circ$  程度であるが、 $85^\circ \sim 95^\circ$  の範囲が更に良く、 $90^\circ$  であるのが最も好ましい。

## 【0028】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の構成要件、光学補償フィルムの製造方法等を詳細に説明する。

## 【0029】

## 〔セルロースエステルフィルムの製膜〕

まず、本発明に係わるセルロースエステルフィルムの製膜方法について説明する（代表例として溶液流延製膜法を示した）。

## 【0030】

### ①溶解工程：

溶解釜中で、セルロースエステルに対する良溶媒を主とする有機溶媒にセルロースエステルを攪拌しながら溶解しドープを形成する工程である。溶解には、主溶媒の沸点以下の温度で常圧で行う、主溶媒の沸点以上で加圧して行う、零度以下に冷却して行うあるいは高圧で行う等種々の溶解方法があり、本発明において何れも好ましく行うことの出来る溶解方法であるが、主溶媒の沸点以上で加圧状態で溶解する高温溶解方法がより好ましく用いられる。溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。

#### 【0031】

ドープ中には、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、マット剤、リターデーション上昇剤等種々の機能性を有する添加剤を添加することが出来る。これらの添加剤は、ドープの調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよいし、ドープ調製中や調製後に添加してもよい。更に、アルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑り剤、油剤等も加える場合もある。

#### 【0032】

②流延工程：ドープを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、表面が鏡面になっていて、無限に移送する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラム（以降、単に金属支持体という）上に加圧ダイからドープを流延する工程である。ダイによる流延装置は、口金部分のスリット形状を調整出来、ウェブの膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。

#### 【0033】

### ③溶媒蒸発工程：

ウェブを金属支持体上で加熱し有機溶媒を蒸発させる工程である。有機溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または金属支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があり、本発明において、何れも好ましく用いられる。

## 【0034】

## ④剥離工程：

金属支持体上で有機溶媒が蒸発したウェブを、金属支持体から剥離する工程である。剥離されたウェブは次の乾燥工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（後述）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に金属支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

## 【0035】

製膜速度を上げる方法として、残留溶媒が多くとも剥離出来るゲルキャスティングがある。それは、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、金属支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。金属支持体上でゲル化させると膜強度が大きく、残留溶媒量が多くとも剥離することが出来る。その結果、剥離を早め製膜速度を上げることが出来る。残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量が決められる。本発明においては、10～120質量%で剥離するのが好ましい。

## 【0036】

## ⑤乾燥工程：

ウェブを千鳥状に配置したガイドロールに交互に通して搬送する乾燥装置及び／またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター乾燥装置を用いてウェブを乾燥する工程である。乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウエーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。全体を通しての乾燥温度は、40～250℃が好ましく、70～180℃がより好ましい。使用する有機溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選ばばよい。

## 【0037】

金属支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは両方向に収縮しようとする。高温度で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この

収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているように乾燥全工程あるいは一部の工程において、ウェブを巾方向にクリップしウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。この時、ウェブの延伸倍率、残留溶媒量、温度を制御することによってリターデーションを制御することが出来る。

#### 【0038】

本発明では、例えばフィルム残留溶媒量が5～30質量%であり、フィルム延伸時温度が60～140℃であり、延伸倍率1.0～2.0倍の範囲でテンターにより幅手方向に延伸することにより、視野角補償に好適なリターデーションを付与することができた。また、この時フィルムの幅手方向（t d 方向）がn x 方向であり、長手方向がn y 方向であり、厚み方向がn z 方向であった。さらに、同時に、光弾性係数に異方性を与え $C(m d) < C(t d)$ に特性を制御することが出来た。

#### 【0039】

この時点でフィルムはm d 方向よりもt d 方向によりひずみが多く残った状態であり、 $|S(m d)| < |S(t d)|$ の特性を持つ。そこで、本発明ではさらに、テンターでの幅手延伸終了後、40～120℃の雰囲気下で張力50～200Nの範囲でロール搬送しながらt d 方向の残留ひずみを緩和しつつ乾燥することによって、 $|S(m d)| > |S(t d)|$ である光学補償フィルムを作製することが出来た。この時、t d 方向の緩和が重要な条件であり、例えば、上記の温度、張力条件の範囲で400本以上のロールで搬送を繰り返すことにより、本発明の要件である上記の寸法変化率における特性条件を達成できた。

#### 【0040】

##### ⑥巻き取り工程：

乾燥が終了したウェブをフィルムとして巻き取る工程である。乾燥を終了する残留溶媒量は、2質量%以下、好ましくは0.4質量%以下とすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることが出来る。巻き取り方法は、一般に使用されているワインダーを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテ

ンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等の張力をコントロールする方法があり、それらを使い分ければよい。

#### 【0041】

残留溶媒量は下記の式で表せる。

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = \{ (M - N) / N \} \times 100$$

ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMのものを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

#### 【0042】

セルロースエステルフィルムの膜厚は、使用目的によって異なるが、液晶表示装置の薄型化の観点から、仕上がりフィルムとして10～75 μmの範囲が好ましく、更に10～60 μmの範囲がより好ましく、特に10～40 μmの範囲が好ましい。薄すぎると例えば偏光板用保護フィルムとしての必要な強度が得られない場合がある。厚すぎると従来のセルロースエステルフィルムに対して薄膜化の優位性がなくなる。膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドーブ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、金属支持体の速度等をコントロールするのがよい。また、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

#### 【0043】

溶液流延製膜法を通しての流延直後からの乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。ただ、乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界の危険性は常に考慮されなければならないことは勿論である。

#### 【0044】

〔セルロースエステルフィルムとその組成〕

本発明に使用するセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることが出来る。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することが出来る。



## 【0045】

本発明に使用するセルロースエステルの数平均分子量は、60,000～300,000の範囲のものが好ましく、80,000～200,000の範囲がより好ましい。その範囲において、フィルムの機械的強度が強く安心して使用出来る。

## 【0046】

セルロースエステルの数平均分子量の測定は以下のとおり、高速液体クロマトグラフィにより下記条件で測定する。

## 【0047】

溶媒：アセトン

カラム：MPW×1（東ソー社製）

試料濃度：0.2質量／容量%

流量：1.0ml／分

試料注入量：300 $\mu$ l

標準試料：ポリメタクリル酸メチル（ $M_w = 188, 200$ ）

温度：23℃。

## 【0048】

本発明に使用するセルロースエステルは、セルロース原料をアシル化することによって得られる。アシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、触媒として硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応させる。アシル化剤が酸クロライド（例えば、 $CH_3COCl$ 、 $C_2H_5COCl$ 、 $C_3H_7COCl$ ）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応させる。具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することが出来る。

## 【0049】

セルロースエステルはアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなっており、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度という。

## 【0050】

本発明に使用するセルロースエステルはセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオニル基あるいはブチリル基が結合したセルロースエステルである。なお、ブチリル基は、*n*-の他に *i*s*o*-も含む。プロピオニル基の置換度が大きいセルロースアセテートプロピオネートは耐水性が優れ、液晶表示装置用のフィルムとして有用である。

## 【0051】

アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することが出来る。

## 【0052】

セルロースエステルフィルムのリターデーションおよび光弾性係数を制御するには、用いるセルロースエステルの置換度および置換基の種類が重要な因子となる。本発明ではセルロースエステルのアセチル置換度をX、プロピオニル基および／またはブチリル基の置換度をYとした時に、 $2.3 \leq X + Y \leq 2.85$ であり、かつ  $1.4 \leq X \leq 2.85$  にすることにより視野角補償偏光板（視野角補償一体型偏光板）として好適なりターデーションを得やすく好ましい。

## 【0053】

また、本発明ではセルロースエステルフィルムの酢化度が59.0～61.5%の範囲であり、かつ芳香族環を少なくとも二つ有する化合物をセルロースエステルフィルム100質量部に対して0.01～20質量部含むことによって、視野角補償セルロースエステルフィルムとして好適なりターデーションおよび光弾性係数をもつフィルムを得やすく好ましい。

## 【0054】

〔セルロースエステルフィルム（支持体）の添加剤〕

本発明に係わる芳香族環を少なくとも二つ有し、且つ少なくとも二つの芳香族環が平面構造を有する化合物を含有するセルロースエステルフィルムを作製するには、該化合物とセルロースエステルフィルムを有機溶媒とともにドープ中に含有させ溶液流延製膜法で製膜する。

## 【0055】

本発明に係わる芳香族環を少なくとも二つ有し、且つ少なくとも二つの芳香族環が平面構造を有する化合物は、二つの芳香族環が同一平面に近い構造を有するものでもよい。つまり二つの芳香族環が有する $\pi$ 電子、芳香族性ヘテロ環が有する $\pi$ 電子、またはそれらを連結する連結基を含む芳香族環等が有する $\pi$ 電子を少なくとも5以上、最大10の $\pi$ 電子を有することが好ましい。

## 【0056】

またこの化合物が有する芳香族環の数は2～20であることが好ましく、より好ましくは2～12、更に好ましくは2～8である。芳香族環は、芳香族炭化水素環、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。

## 【0057】

芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

## 【0058】

少なくとも二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合、(c) 連結基を介して結合する場合及び(d)  $\pi$ 電子を有する連結基を介して結合する場合に分類出来る（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。ただし、(b) または(c) の場合は、二つの芳香族環が平面構造を有することが必要である。

## 【0059】

(a) の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例としては、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環及びチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環及びキノリン環が好ましい。

## 【0060】

(b) の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

## 【0061】

(c) または (d) の連結基または  $\pi$  電子を有する連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$  またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。例えば、 $-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-アルキレン-O-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-O-アルキレン-O-$ 、 $-CO-アルケニレン-$ 、 $-CO-アルケニレン-NH-$ 、 $-CO-アルケニレン-O-$ 、 $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$ 、 $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$ 、 $-O-CO-アルキレン-CO-O-$ 、 $-NH-CO-アルケニレン-$ 、 $-O-CO-アルケニレン-$ 等を挙

げることが出来るが、特に芳香族環または芳香族ヘテロ環に直接連結する基として、 $-CO-$ やアルケニレンが好ましい。

#### 【0062】

芳香族環及び連結基は、置換基を有していてもよい。ただし、置換基は、二つの芳香族環の立体的に障害を起こさない構造、つまり平面構造をしていることが必要である。立体障害では、置換基の種類及び位置が問題になる。置換基の種類としては、立体的に嵩高い置換基（例えば、3級アルキル基）が立体障害を起こし易く、また置換基の位置としては、芳香族環の結合に隣接する位置（ベンゼン環の場合はオルト位）が置換された場合に、立体障害が生じやすいので避けた方がよい。

#### 【0063】

置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基及び非芳香族性複素環基が含まれる。

#### 【0064】

アルキル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基（例、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基）を有していてもよい。アルキル基の（置換アルキル基を含む）例には、メチル、エチル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル及び2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル

基の例には、ビニル、アリル及び1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニル及び1-ヘキシニルが含まれる。

#### 【0065】

脂肪族アシル基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイル及びブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシ及びメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル及びエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ及びエトキシカルボニルアミノが含まれる。

#### 【0066】

アルキルチオ基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオ及びオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニル及びエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド及びn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ及び2-カルボキシエチルアミノ

が含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル及びジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイル及びジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノ及びモルホリノが含まれる。

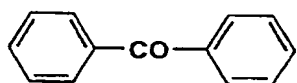
#### 【0067】

これらの化合物の分子量は、300～800であることが好ましい。沸点は、260℃以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置（例えば、TG／DTA100、セイコー電子工業社製）を用いて測定出来る。以下に、具体例を示す。

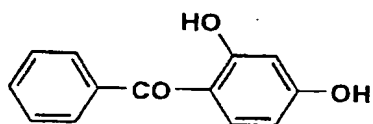
#### 【0068】

## 【化1】

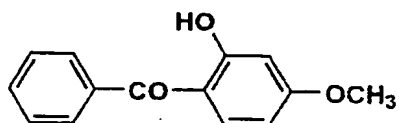
A-1



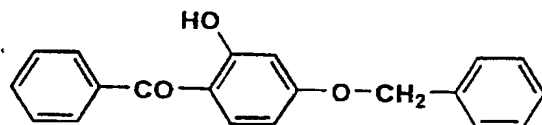
A-2



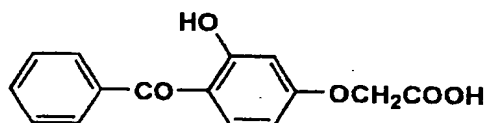
A-3



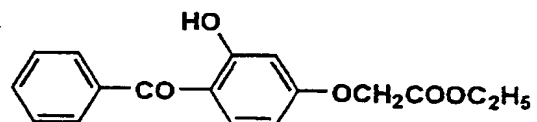
A-4



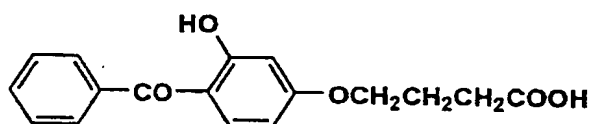
A-5



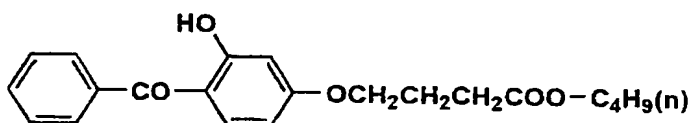
A-6



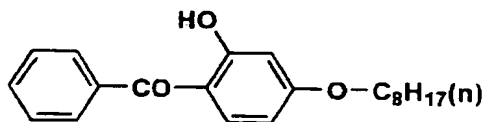
A-7



A-8



A-9

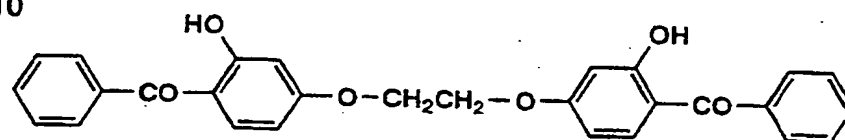


【0069】

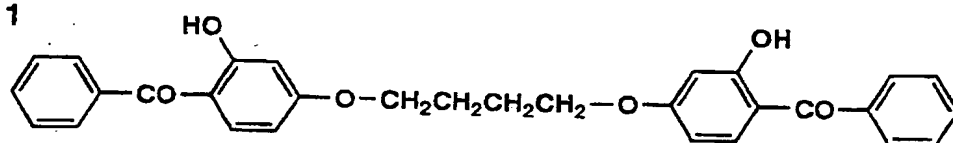


## 【化2】

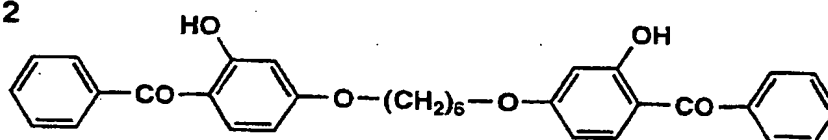
A-10



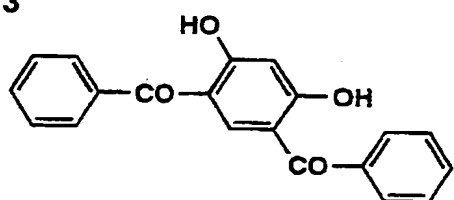
A-11



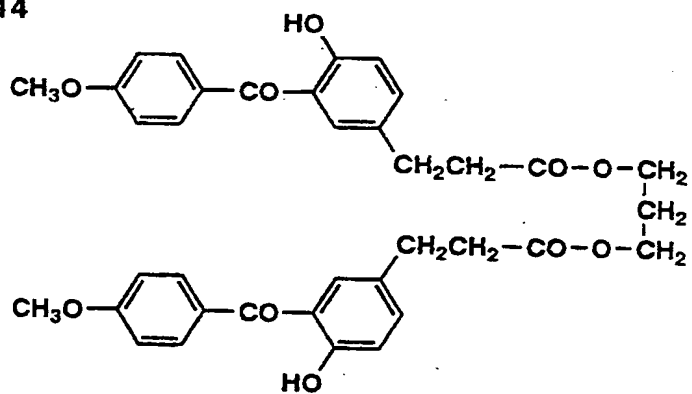
A-12



A-13



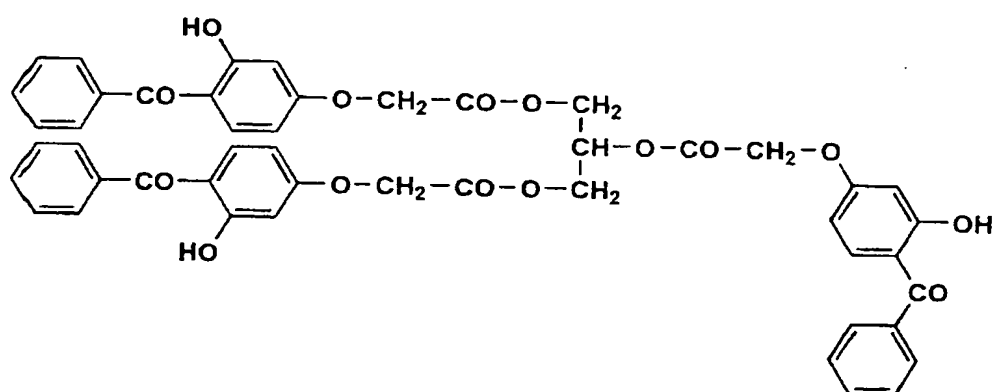
A-14



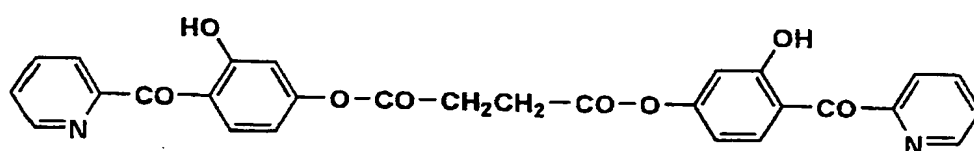
【0070】

## 【化 3】

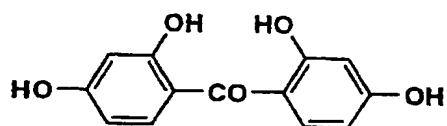
A-15



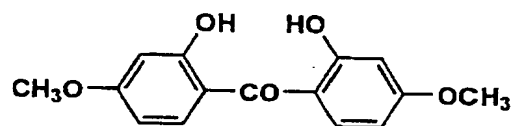
A-16



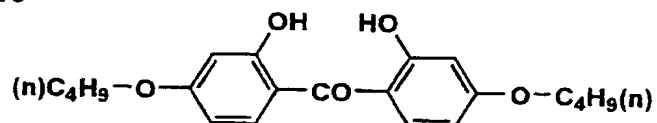
A-17



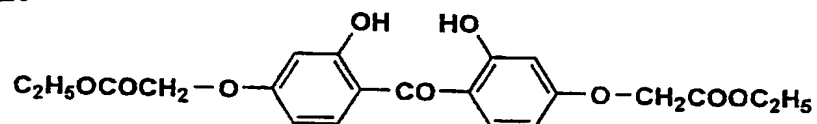
A-18



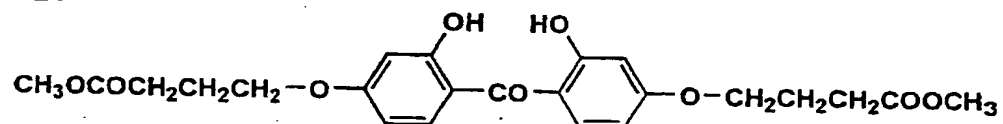
A-19



A-20



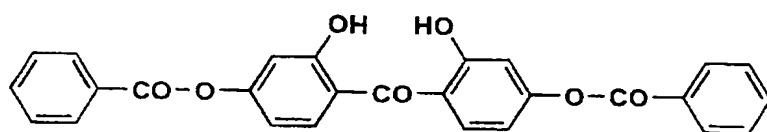
A-21



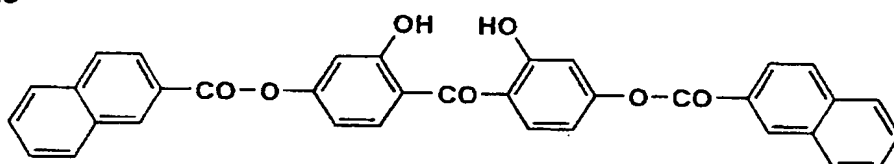
【0071】

## 【化4】

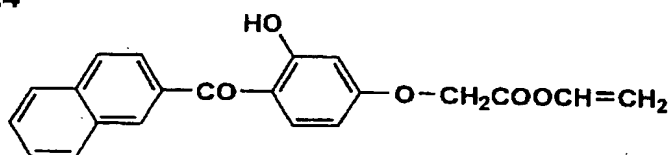
A-22



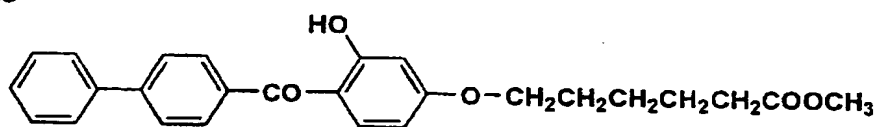
A-23



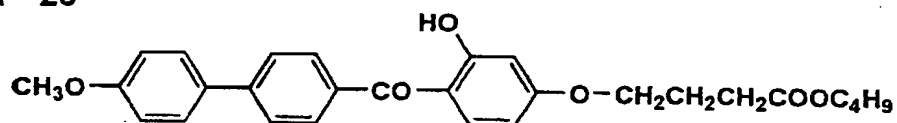
A-24



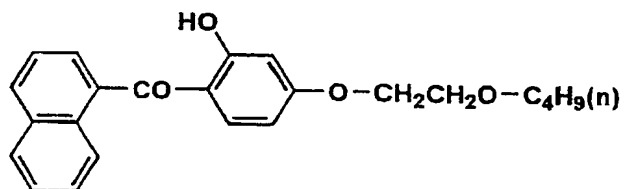
A-25



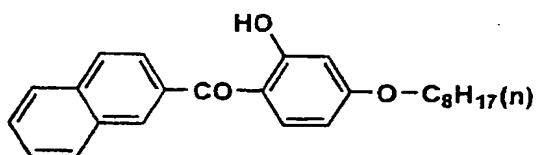
A-26



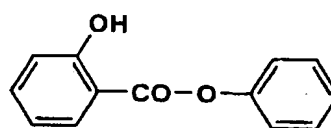
A-27



A-28



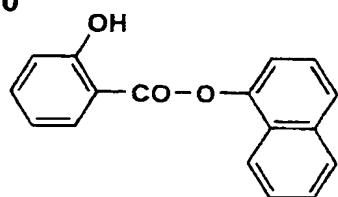
A-29



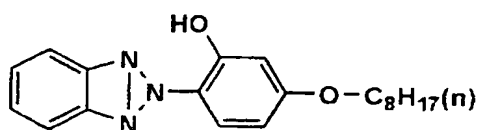
【0072】

## 【化5】

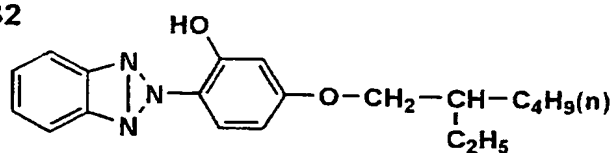
A-30



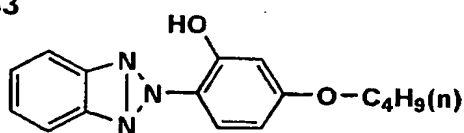
A-31



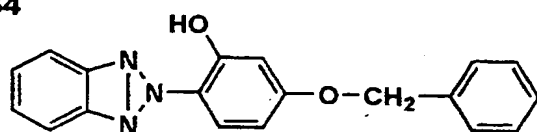
A-32



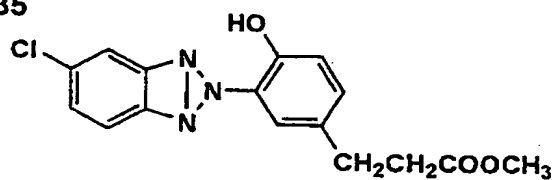
A-33



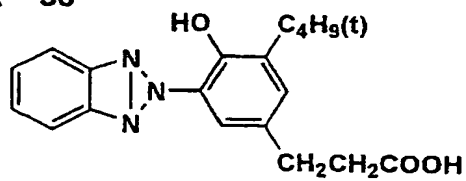
A-34



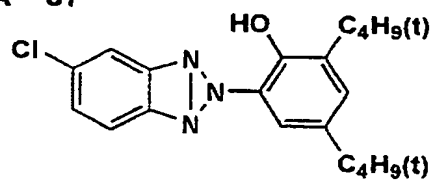
A-35



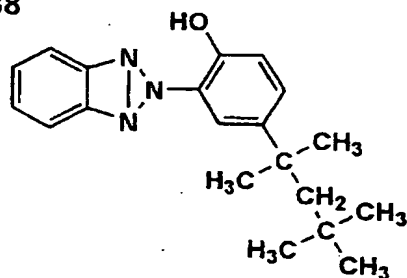
A-36



A-37



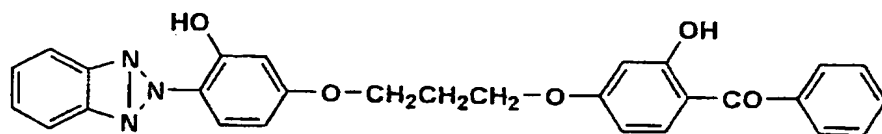
A-38



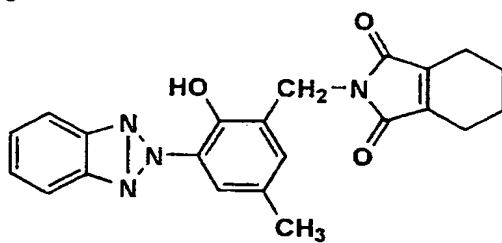
【0073】

【化 6】

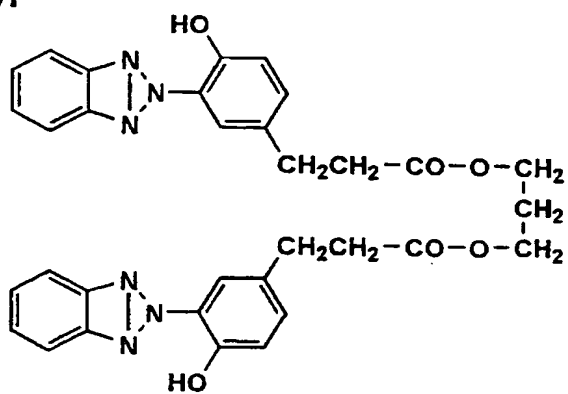
A-39



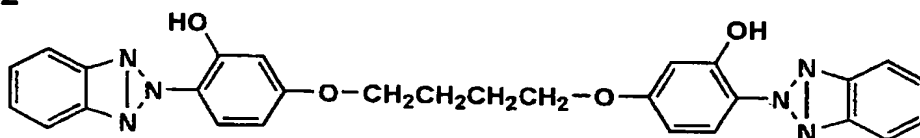
A-40



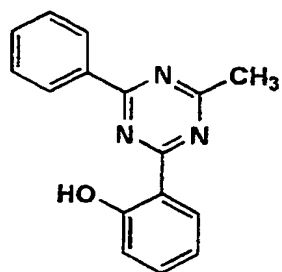
A-41



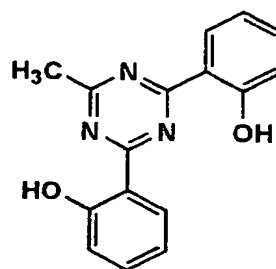
A-42



A-43



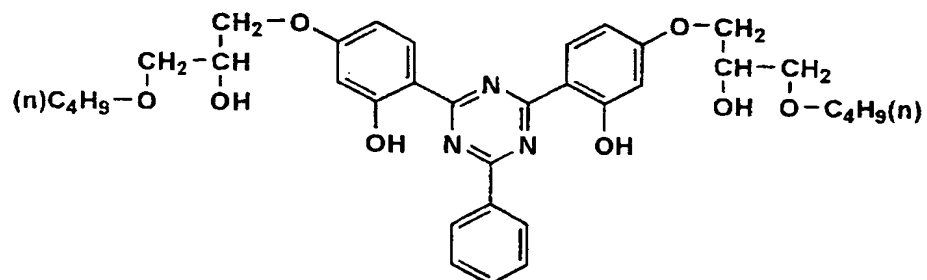
A-44



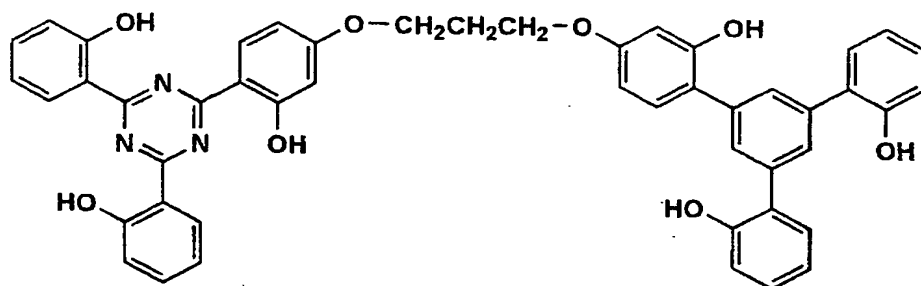
【0074】

## 【化7】

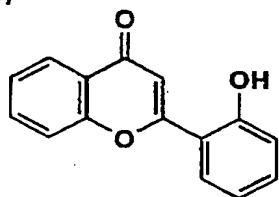
A-45



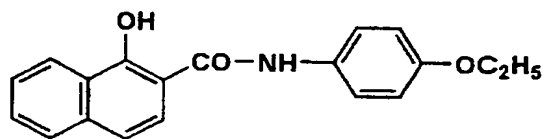
A-46



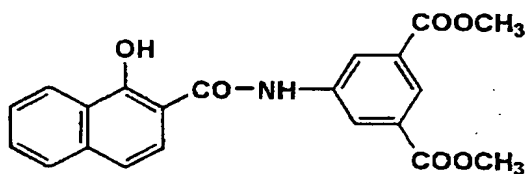
A-47



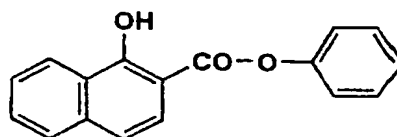
A-48



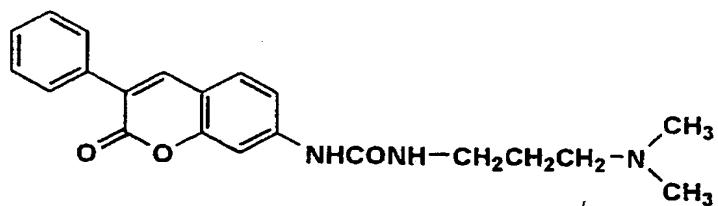
A-49



A-50



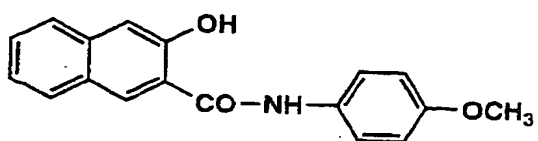
A-51



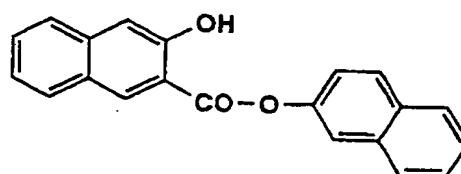
【0075】

【化 8】

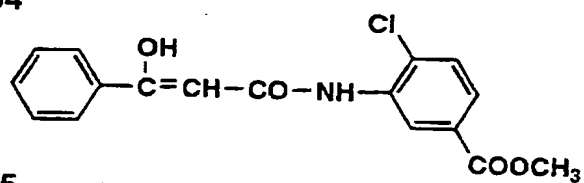
A-52



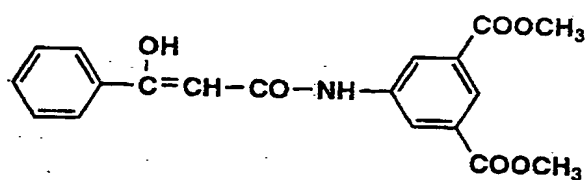
A-53



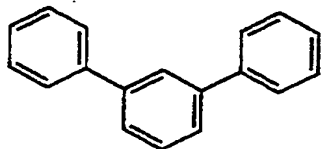
A-54



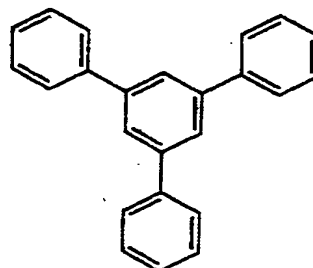
A-55



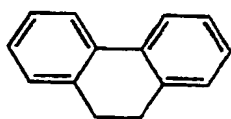
A-56



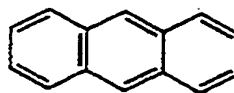
A-57



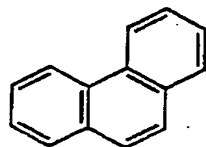
A-58



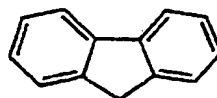
A-59



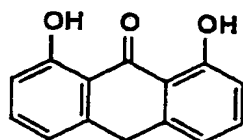
A-60



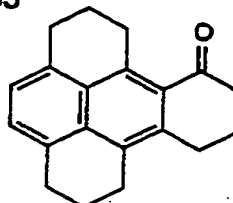
A-61



A-62



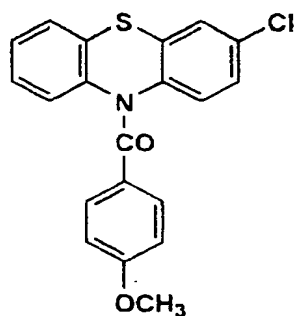
A-63



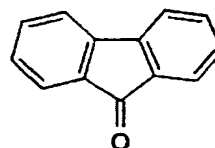
【0076】

## 【化 9】

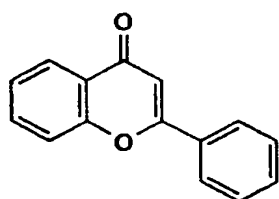
A-64



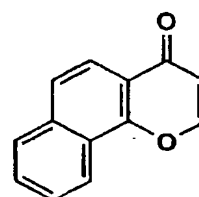
A-65



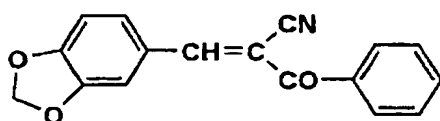
A-66



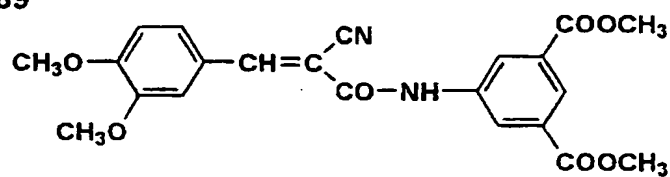
A-67



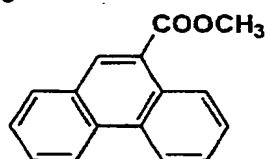
A-68



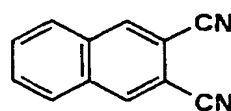
A-69



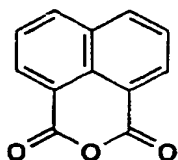
A-70



A-71



A-72



A-73

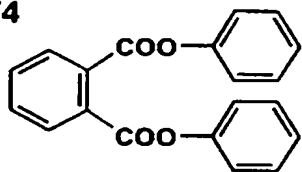


【0077】

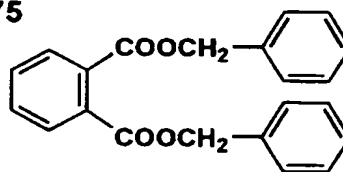


【化10】

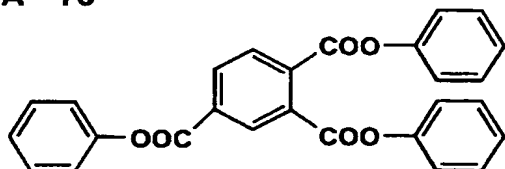
A-74



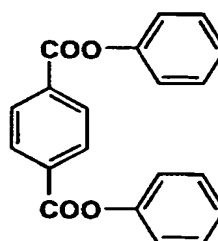
A-75



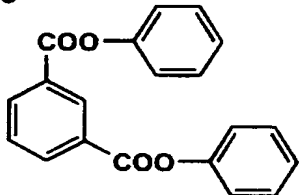
A-76



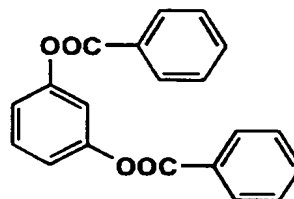
A-77



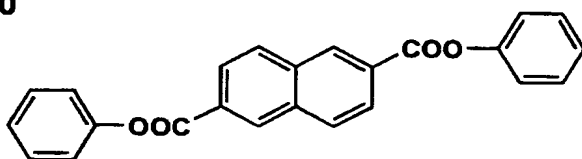
A-78



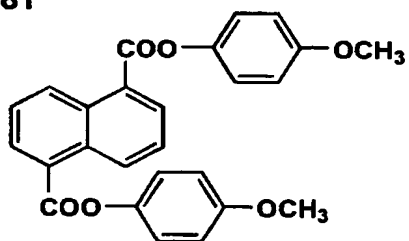
A-79



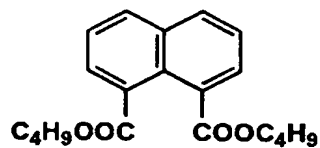
A-80



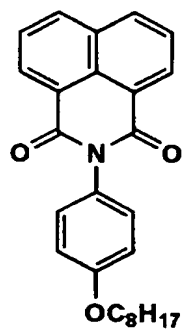
A-81



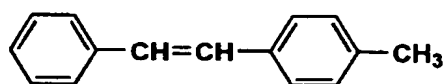
A-82



A-83



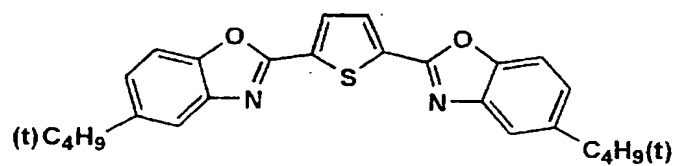
A-84



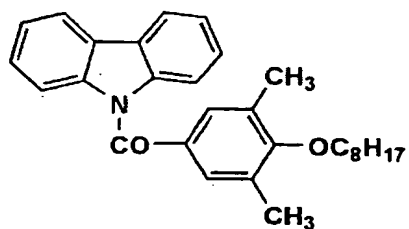
【0078】

【化11】

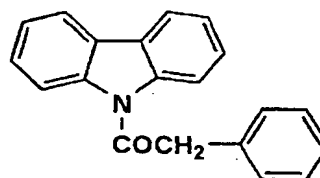
A-85



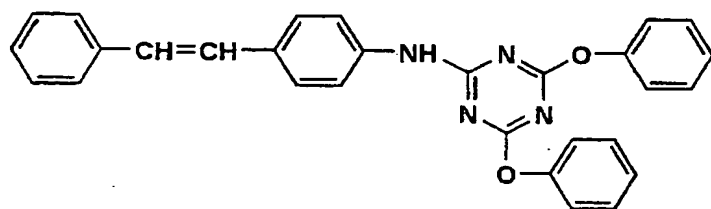
A-86



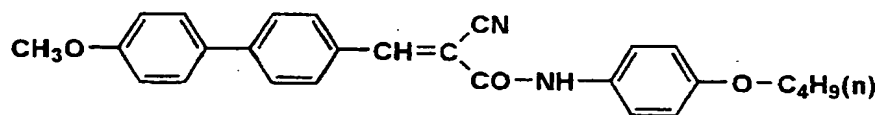
A-87



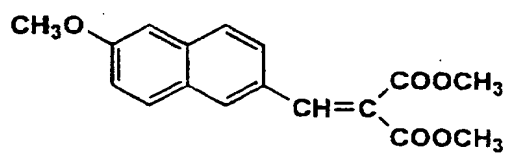
A-88



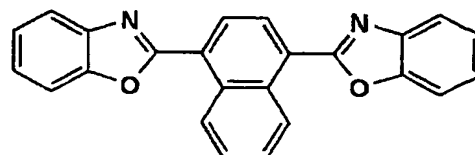
A-89



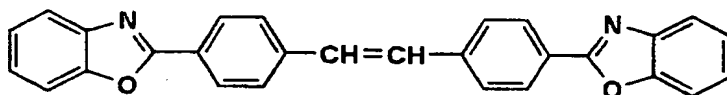
A-90



A-91



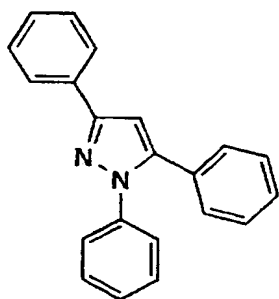
A-92



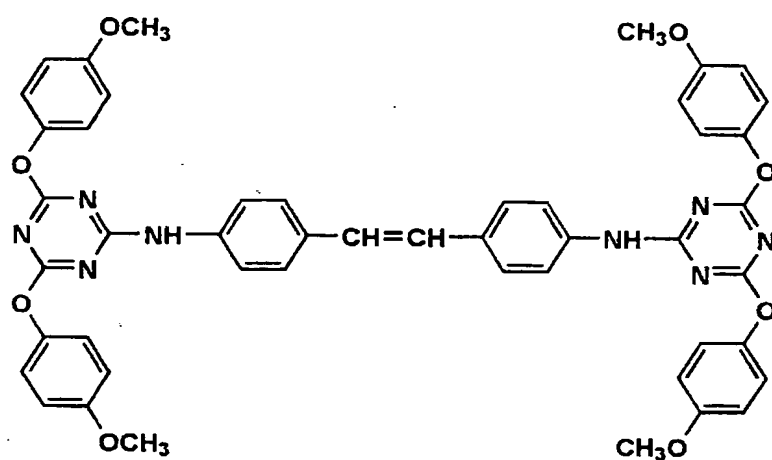
【0079】

## 【化 12】

A-93



A-94



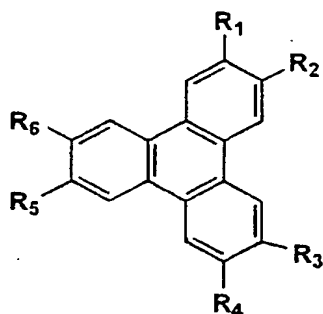
## 【0080】

更に、本発明に係わる芳香族環を少なくとも二つ有し、且つ少なくとも二つの芳香族環が平面構造を有する化合物は、上記の他に下記一般式（1）で表されるトリフェニレン環を有する化合物も好ましく用いられる。

## 【0081】

## 【化 13】

## 一般式(1)



## 【0082】

一般式(1)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ、スルホ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-CO-R_{13}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-CO-O-R_{15}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ 、 $-NR_{17}R_{18}$ 、 $-CO-NR_{19}R_{20}$ 、 $-NR_{21}-CO-R_{22}$ 、 $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ 、 $-SiR_{25}R_{26}R_{27}$ 、 $-O-SiR_{28}R_{29}R_{30}$ 、 $-S-CO-R_{31}$ 、 $-O-SO_2-R_{32}$ 、 $-SO-R_{33}$ 、 $-NR_{34}-CO-O-R_{35}$ 、 $-SO_2-R_{36}$ または $-NR_{37}-CO-NR_{38}R_{39}$ であって、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 及び $R_{39}$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基であり；そして、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ または $R_5$ と $R_6$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0083】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は、 $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ 、 $-NR_{17}R_{18}$ 、 $-NR_{21}-CO-R_{22}$ または $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ であることが好ましく、 $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ または $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ であることがより好ましく、 $-O-R_{11}$ または $-O-CO-R_{14}$ であることがさらに好ましく、 $-O-CO-R_{14}$ であることが最も好ましい。

## 【0084】

R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>、R<sub>38</sub>及びR<sub>39</sub>は、水素原子、脂肪族基または芳香族基であることが好ましい。—O—CO—R<sub>14</sub>のR<sub>14</sub>は、芳香族基であることが最も好ましい。また、一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、同一の基であることが好ましい。

## 【0085】

本発明において、脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、置換アルキル基、置換アルケニル基及び置換アルキニル基を意味する。アルキル基は、環状(シクロアルキル基)であってもよい。また、アルキル基は、分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1～30であることが好ましく、1～20であることがさらに好ましく、1～10であることが最も好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、t-ペンチル、ヘキシル、オクチル、t-オクチル、ドデシル及びテトラコシルが含まれる。アルケニル基は、環状(シクロアルケニル基)であってもよい。また、アルケニル基は、分岐を有していてもよい。アルケニル基は、二つ以上の二重結合を有していてもよい。

## 【0086】

アルケニル基の炭素原子数は、2～30であることが好ましく、2～20であることがさらに好ましく、2～10であることが最も好ましい。アルケニル基の例には、ビニル、アリル及び3-ヘプテニルが含まれる。アルキニル基は、環状(シクロアルキニル基)であってもよい。また、アルキニル基は、分岐を有していてもよい。アルキニル基は、二つ以上の三重結合を有していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は、2～30であることが好ましく、2～20であることがさらに好ましく、2～10であることが最も好ましい。アルキニル基の例には、エチニル、2-プロピニル、1-ペンチニル及び2,4-オクタジイニルが含まれる。

## 【0087】

置換アルキル基、置換アルケニル基及び置換アルキニル基の置換基の例としては、ハロゲン原子、ニトロ、スルホ、芳香族基、複素環基、 $-O-R_{41}$ 、 $-S-R_{42}$ 、 $-CO-R_{43}$ 、 $-O-CO-R_{44}$ 、 $-CO-O-R_{45}$ 、 $-O-CO-O-R_{46}$ 、 $-NR_{47}R_{48}$ 、 $-CO-NR_{49}R_{50}$ 、 $-NR_{51}-CO-R_{52}$ 、 $-O-CO-NR_{53}R_{54}$ 、 $-SiR_{55}R_{56}R_{57}R_{58}$ 及び $-O-SiR_{59}R_{60}R_{61}R_{62}$ が含まれる。 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ 、 $R_{45}$ 、 $R_{46}$ 、 $R_{47}$ 、 $R_{48}$ 、 $R_{49}$ 、 $R_{50}$ 、 $R_{51}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{53}$ 、 $R_{54}$ 、 $R_{55}$ 、 $R_{56}$ 、 $R_{57}$ 、 $R_{58}$ 、 $R_{59}$ 、 $R_{60}$ 、 $R_{61}$ 及び $R_{62}$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。

#### 【0088】

置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。置換アルキル基の例には、ベンジル、フェネチル、2-メトキシエチル、エトキシメチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシメチル、2-カルボキシエチル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル、4-アクリロイルオキシブチル、トリクロロメチル及びパーフルオロペンチルが含まれる。置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。置換アルケニル基の例には、スチリル及び4-メトキシスチリルが含まれる。置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。置換アルキニル基の例には、4-ブトキシフェニルエチニル、4-プロピルフェニルエチニル及びトリメチルシリルエチニルが含まれる。

#### 【0089】

本発明において、芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基の炭素原子数は、6~30であることが好ましく、6~20であることがさらに好ましく、6~10であることが最も好ましい。アリール基の例には、フェニル、1-ナフチル及び2-ナフチルが含まれる。置換アリール基の置換基の例には、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン酸基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R_{71}$ 、 $-S-R_{72}$ 、 $-CO-R_{73}$ 、 $-O-CO-R_{74}$ 、 $-CO-O-R_{75}$ 、 $-O-CO-O-R_{76}$ 、 $-NR_{77}R_{78}$ 、 $-CO-NR_{79}R_{80}$ 、 $-NR_{81}-CO-R_{82}$ 、 $-O-CO-NR_{83}R_{84}$ 、 $-SiR_{85}R_{86}R_{87}R_{88}$ 及び $-O-SiR_{89}R_{90}R_{91}R_{92}$ が含まれる。

## 【0090】

R<sub>71</sub>、R<sub>72</sub>、R<sub>73</sub>、R<sub>74</sub>、R<sub>75</sub>、R<sub>76</sub>、R<sub>77</sub>、R<sub>78</sub>、R<sub>79</sub>、R<sub>80</sub>、R<sub>81</sub>、R<sub>82</sub>、R<sub>83</sub>、R<sub>84</sub>、R<sub>85</sub>、R<sub>86</sub>、R<sub>87</sub>、R<sub>88</sub>、R<sub>89</sub>、R<sub>90</sub>、R<sub>91</sub>及びR<sub>92</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。

## 【0091】

置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の例には、p-ビフェニル、4-フェニルエチニルフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2-エトキシフェニル、3-エトキシフェニル、4-エトキシフェニル、2-プロポキシフェニル、3-プロポキシフェニル、4-プロポキシフェニル、2-ブトキシフェニル、3-ブトキシフェニル、4-ブトキシフェニル、2-ヘキシルオキシフェニル、3-ヘキシルオキシフェニル、4-ヘキシルオキシフェニル、2-オクチルオキシフェニル、3-オクチルオキシフェニル、4-オクチルオキシフェニル、2-ドデシルオキシフェニル、3-ドデシルオキシフェニル、4-ドデシルオキシフェニル、2-テトラコシルオキシフェニル、3-テトラコシルオキシフェニル、4-テトラコシルオキシフェニル、3, 4-ジメトキシフェニル、3, 4-ジエトキシフェニル、3, 4-ジヘキシルオキシフェニル、2, 4-ジメトキシフェニル、2, 4-ジエトキシフェニル、2, 4-ジヘキシルオキシフェニル、3, 5-ジメトキシフェニル、3, 5-ジエトキシフェニル、3, 5-ジヘキシルオキシフェニル、3, 4, 5-トリメトキシフェニル、3, 4, 5-トリエトキシフェニル、3, 4, 5-トリヘキシルオキシフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2, 4, 6-トリエトキシフェニル、2, 4, 6-トリヘキシルオキシフェニル、2-フルオロフェニル、3-フルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2-クロロフェニル、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル、2-ブロモフェニル、3-ブロモフェニル、4-ブロモフェニル、3, 4-ジフルオロフェニル、3, 4-ジクロロフェニル、3, 4-ジブロモフェニル、2, 4-ジフルオロフェニル、2, 4-ジクロロフェニル、2, 4-ジブロモフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、3, 5-ジクロロフェニル、3, 5-ジブロモフェニル、3, 4, 5-トリフルオロフェニル、3, 4, 5-トリクロロフェニル

、3, 4, 5-トリブロモフェニル、2, 4, 6-トリフルオロフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、2, 4, 6-トリブロモフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、ペンタブロモフェニル、2-ヨードフェニル、3-ヨードフェニル、4-ヨードフェニル、2-ホルミルフェニル、3-ホルミルフェニル、4-ホルミルフェニル、2-ベンゾイルフェニル、3-ベンゾイルフェニル、4-ベンゾイルフェニル、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、2-エチルフェニル、3-エチルフェニル、4-エチルフェニル、2-(2-メトキシエトキシ)フェニル、3-(2-メトキシエトキシ)フェニル、4-(2-メトキシエトキシ)フェニル、2-エトキシカルボニルフェニル、3-エトキシカルボニルフェニル、4-エトキシカルボニルフェニル、2-ベンゾイルオキシフェニル、3-ベンゾイルオキシフェニル及び4-ベンゾイルオキシフェニルが含まれる。

#### 【0092】

本発明において、複素環基は置換基を有していてもよい。複素環基の複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。複素環基の複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例には、B、N、O、S、Se及びTeが含まれる。複素環基の例には、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1, 3-ジオキサラン環及び1, 3-チアゾリジン環が含まれる。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が含まれる。複素環基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同じである。

#### 【0093】

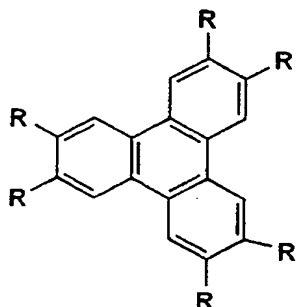
トリフェニレン環を有する化合物の分子量は、300～2000であることが好ましい。化合物の沸点は、260℃以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置（例えば、TG/DTA100、セイコー電子工業社製）を用いて測定出来る。上記一般式(1)のR<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>の置換基が6個が同一のトリフェニレン環を有する化合物の下記一般式(2)に対応するRの具体例を以下に示す。



【0094】

【化14】

一般式(2)



【0095】

Rとしては、(B-1) フルオロ、(B-2) クロロ、(B-3) ブロモ、(B-4) ホルミル、(B-5) ベンゾイル、(B-6) カルボキシル、(B-7) ブチルアミノ、(B-8) ジベンジルアミノ、(B-9) トリメチルシリルオキシ、(B-10) 1-ペンチニル、(B-11) エトキシカルボニル、(B-12) 2-ヒドロキシエトキシカルボニル、(B-13) フェノキシカルボニル、(B-14) N-フェニルカルバモイル、(B-15) N, N-ジエチルカルバモイル、(B-16) 4-メトキシベンゾイルオキシ、(B-17) N-フェニルカルバモイルオキシ、(B-18) ヘキシルオキシ、(B-19) 4-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ、(B-20) エトキシ、(B-21) ベンゾイルオキシ、(B-22) m-ドデシルオキシフェニルチオ、(B-23) t-オクチルチオ、(B-24) p-フルオロベンゾイルチオ、(B-25) イソブチリルチオ、(B-26) p-メチルベンゼンスルフィニル、(B-27) エタンスルフィニル、(B-28) ベンゼンスルホニル、(B-29) メタンスルホニル、(B-30) 2-メトキシエトキシ、(B-31) プロポキシ、(B-32) 2-ヒドロキシエトキシ、(B-33) 2-カルボキシエトキシ、(B-34) 3-ヘプテニルオキシ、(B-35) 2-フェニルエトキシ、(B-36) トリクロロメトキシ (B-37) 2-プロピニルオキシ、(B-38) 2, 4-オクタジイニルオキシ、(B-39) パーフルオロペンチルオキシ、(B-40) エ

トキシカルボニルメトキシ、(B-41) p-メトキシフェノキシ、(B-42) m-エトキシフェノキシ、(B-43) o-クロロフェノキシ、(B-44) m-ドデシルオキシフェノキシ、(B-45) 4-ピリジルオキシ、(B-46) ペンタフルオロベンゾイルオキシ、(B-47) p-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ、(B-48) 1-ナフトイルオキシ、(B-49) 2-ナフトイルオキシ、(B-50) 5-イミダゾールカルボニルオキシ、(B-51) o-フェノキシカルボニルベンゾイルオキシ、(B-52) m-(2-メトキシエトキシ)ベンゾイルオキシ、(B-53) o-カルボキシベンゾイルオキシ、(B-54) p-ホルミルベンゾイルオキシ、(B-55) m-エトキシカルボニルベンゾイルオキシ、(B-56) p-ピバロイルベンゾイルオキシ、(B-57) プロピオニルオキシ、(B-58) フェニルアセトキシ、(B-59) シンナモイルオキシ、(B-60) ヒドロキシアセトキシ、(B-61) エトキシカルボニルアセトキシ、(B-62) m-ブトキシフェニルプロピオロイルオキシ、(B-63) プロピオロイルオキシ、(B-64) トリメチルシリルプロピオロイルオキシ、(B-65) 4-オクテノイルオキシ、(B-66) 3-ヒドロキシプロピオニルオキシ、(B-67) 2-メトキシエトキシアセトキシ、(B-68) パーフルオロブチリルオキシ、(B-69) メタンスルホニルオキシ、(B-70) p-トルエンスルホニルオキシ、(B-71) トリエチルシリル、(B-72) m-ブトキシフェノキシカルボニルアミノ、(B-73) ヘキシル、(B-74) フェニル、(B-75) 4-ピリジル、(B-76) ベンジルオキシカルボニルオキシ、(B-77) m-クロロベンズアミド、(B-78) 4-メチルアニリノ等を挙げることが出来る。

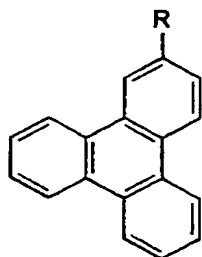
#### 【0096】

上記一般式(1)の $R_1 \sim R_6$ の置換基の中で5個が水素で6個が同一のRのトリフェニレン環を有する化合物の下記一般式(3)に対応するRの具体例を以下に示す。

#### 【0097】

## 【化15】

## 一般式(3)



## 【0098】

Rとしては、(B-79) ニトロ、(B-80) スルホ、(B-81) ホルミル、(B-82) カルボキシル、(B-83) メトキシカルボニル、(B-84) ベンジルオキシカルボニル、(B-85) フェノキシカルボニルを挙げることが出来る。

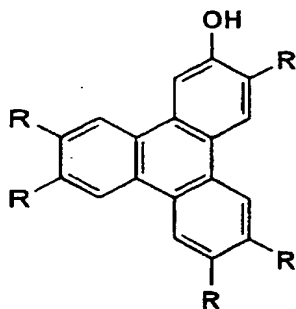
## 【0099】

上記一般式(1)の $R_1$ が水酸基で、 $R_2 \sim R_6$ の置換基5個が同一のRのトリフェニレン環を有する化合物の下記一般式(4)に対応するRの具体例を以下に示す。

## 【0100】

## 【化16】

## 一般式(4)



## 【0101】

Rとしては、(B-86) ブトキシ、(B-87) ヘキシルオキシ、(B-88) ドデシルオキシ、(B-89) ヘキサノイルオキシ、(B-90) カルボキシメトキシを挙げることが出来る。

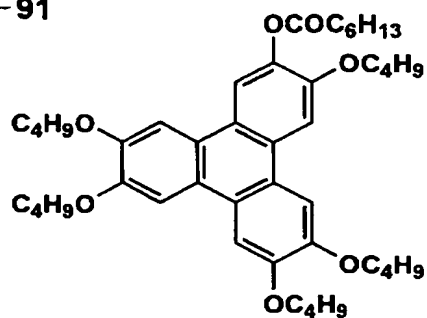
**【0102】**

更に上記一般式(1)の $R_1 \sim R_5$ の別の例として、下記B-91~B100を挙げることが出来る。

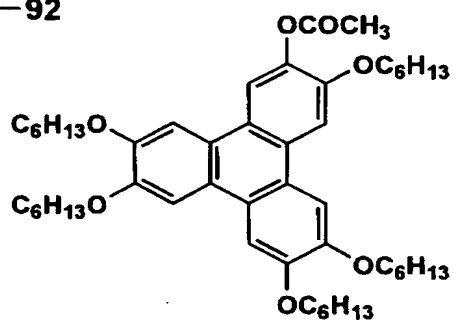
**【0103】**

【化 17】

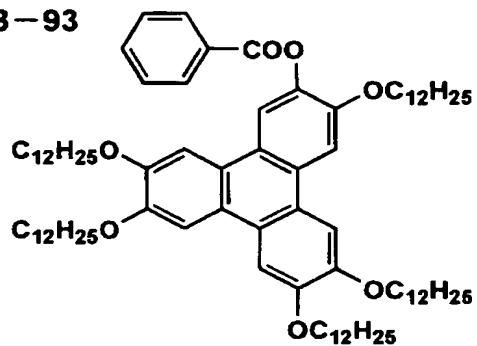
B-91



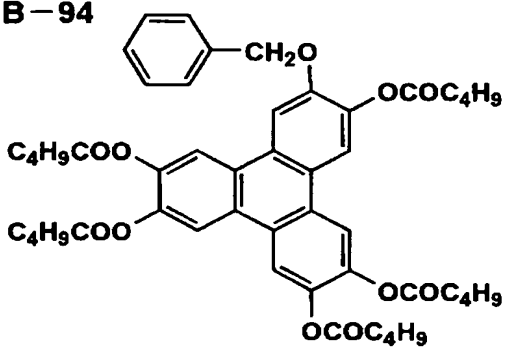
B-92



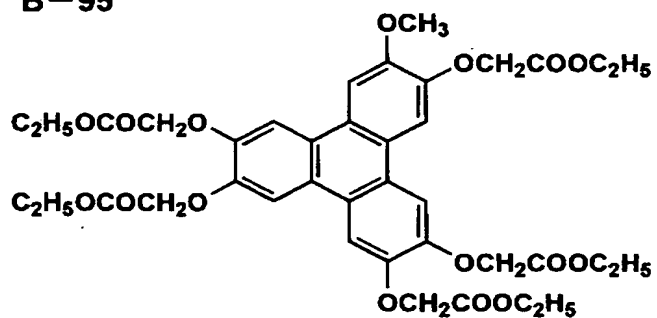
B-93



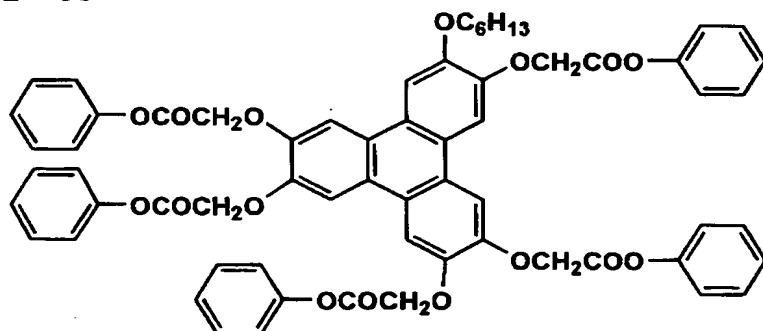
B-94



B-95



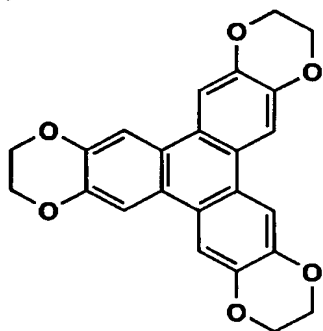
B-96



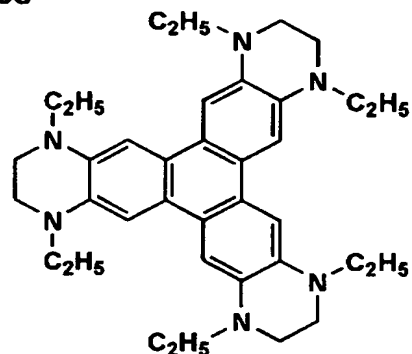
【0104】

## 【化18】

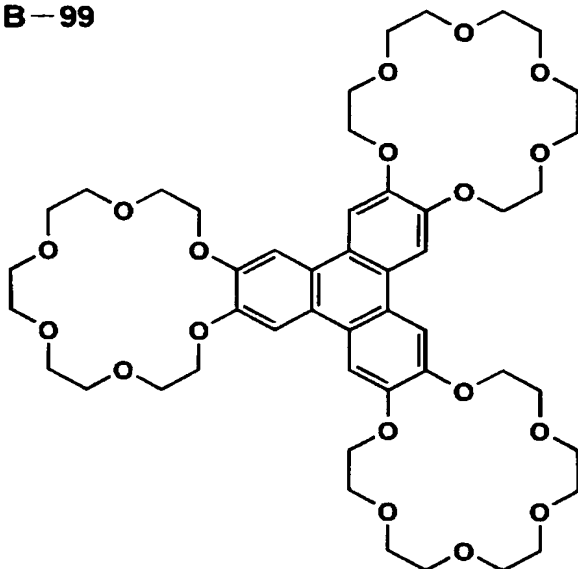
B-97



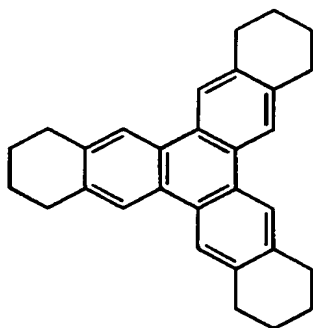
B-98



B-99



B-100



## 【0105】

芳香族環を少なくとも二つ有し、且つ少なくとも二つの芳香族環が平面構造を有する化合物を有する化合物のドーピング中への添加量は、ブリードアウトを防止す

る観点から、セルロースエステルドーブ中に0.4～10質量%配合することが好ましく、更に1.5～10質量%の範囲が好ましい。また、セルロースエステルフィルム中に含有させる量としては、セルロースエステル100質量部に対して0.01～20質量%が好ましく、更に5～30質量%が好ましく、特に8～30質量%が好ましい。

#### 【0106】

本発明に係わる液晶表示装置に使用するセルロースエステルフィルムが、劣化するのを防ぐための酸化防止剤やラジカル捕捉剤等の劣化防止剤をセルロースエステルフィルム中に含有させることが好ましい。

#### 【0107】

上記劣化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*N,N'*-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。特に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また例えば、*N,N'*-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

ピオニル] ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で 1 ppm ~ 1.0% が好ましく、10 ~ 1000 ppm が更に好ましい。

#### 【0108】

また、本発明に係わるセルロースエステルフィルムが紫外線により劣化するのを防ぐために、上記劣化防止剤の他に、液晶表示装置に注ぐ紫外線をカットまたは弱める紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。紫外線吸収剤としては、波長 370 nm 以下の紫外線の吸収能に優れており、かつ、液晶表示性の観点から、波長 400 nm 以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることが出来る。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルに対する不要な着色が少ないことから好ましい。例えばチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のチヌビン 109、チヌビン 171、チヌビン 326、チヌビン 327、チヌビン 328 等を好ましく用いることが出来るが、低分子の紫外線吸収剤は使用量によっては可塑剤同様に製膜中にウェブに析出したり、揮発する虞があるので、その添加量はセルロースエステルに対して 0.01 ~ 5 質量%、好ましくは 0.13 ~ 3 質量% である。なお、これらの紫外線吸収剤は本発明に有用な芳香族環を少なくとも二つ有し、且つ少なくとも二つの芳香族環が平面構造を有する化合物と重複するものもある。

#### 【0109】

本発明において、セルロースエステルフィルム中に微粒子を含有しているのが好ましく、微粒子としては、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さく出来るので好ましい。微粒子



の2次粒子の平均粒径は0.01~1.0  $\mu\text{m}$ の範囲で、その含有量はセルロースエステルに対して0.005~0.3質量%が好ましい。二酸化ケイ素のような微粒子には有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下出来るため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類（特にメチル基を有するアルコキシシラン類）、シラザン、シロキサンなどがあげられる。微粒子の平均粒径が大きい方がマット効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は5~50 nmで、より好ましくは7~16 nmである。これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、通常、凝集体として存在しセルロースエステルフィルム表面に0.01~1.0  $\mu\text{m}$ の凹凸を生成させることが好ましい。二酸化ケイ素の微粒子としてはアエロジル社製のAEROSIL（アエロジル）200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることが出来る、好ましくはAEROSIL（アエロジル）200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらの微粒子は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することが出来る。この場合、平均粒径や材質の異なる微粒子、例えばAEROSIL（アエロジル）200VとR972Vを質量比で0.1:99.9~99.9:0.1の範囲で使用出来る。本発明において、微粒子はドープ調製時、セルロースエステル、他の添加剤及び有機溶媒とともに含有させて分散してもよいが、セルロースエステル溶液とは、別に微粒子分散液のような十分に分散させた状態でドープを調製するのが好ましい。微粒子を分散させるために、前もって有機溶媒にひたしてから高剪断力を有する分散機（高圧分散装置）で細分散させておくのが好ましい。その後により多量の有機溶媒に分散して、セルロースエステル溶液と合流させ、インラインミキサーで混合してドープとすることが好ましい。この場合、微粒子分散液に紫外線吸収剤を加え紫外線吸収剤液としてもよい。

#### 【0110】

上記の劣化防止剤、紫外線吸収剤及び／または微粒子は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調

製中や調製後に添加してもよい。

#### 【0111】

本発明に係わるドープを形成するのに有用な有機溶媒は、セルロースエステル、芳香族環を少なくとも二つ有し、且つ少なくとも二つの芳香族環が平面構造を有する化合物、その他の添加剤を同時に溶解するものであれば制限なく用いることが出来る。例えば、塩素系有機溶媒としては、塩化メチレン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることが出来、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用し得る。特に酢酸メチルが好ましい。

#### 【0112】

本発明に係わるドープには、上記有機溶媒の他に、1~40質量%の炭素原子数1~4のアルコールを含有させることが好ましい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒系でのセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。炭素原子数1~4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i s o-プロパノール、n-ブタノール、s e c-ブタノール、t e r t-ブタノールを挙げることが出来る。これらのうちドープの安定性、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。

#### 【0113】

ドープ中のセルロースエステルの濃度は15~40質量%、ドープ粘度は100~500ポアズ(P)の範囲に調整されることが良好なフィルム面品質を得る上で好ましい。

## 【0114】

本発明に係わるドープには可塑剤を添加することが出来る。可塑剤としては、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤などを好ましく用いることが出来る。リン酸エステル系可塑剤として、前記のトリフェニルホスフェート (T P P)、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤として、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、クエン酸エステルとして、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、グリコレート系可塑剤として、アルキルフタリルアルキルグリコレート、またその他、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバチン酸ジブチル、トリアセチン等も挙げることが出来る。本発明においては、グリコレート系可塑剤を好ましく用いることが出来、アルキルフタリルアルキルグリコレートのアルキルは炭素原子数1~8のアルキル基のものを挙げることが出来る。好ましいグリコレート系可塑剤としては、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート (E P E G)、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、プロピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等を挙げることが出来、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート

ト、オクチルフタリルオクチルグリコレートが好ましく、特にエチルフタリルエチルグリコレートが好ましく用いられる。またこれらアルキルフタリルアルキルグリコレートを2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0115】

アルキルフタリルアルキルグリコレートの添加量は密着力低減及びフィルムからのブリードアウト抑制などの観点から、セルロースエステルに対して1～10質量%が好ましい。本発明においては、アルキルフタリルアルキルグリコレートと共に上記の他の可塑剤を混合してもよい。

#### 【0116】

##### 〔光学異方性層〕

光学異方性層は、棒状液晶性化合物あるいは後述の重合性開始剤や任意の添加剤（例、可塑剤、モノマー、界面活性剤、セルロースエステル、1, 3, 5-トリアジン化合物、カイラル剤）を含む液晶組成物（塗布液）を、配向膜の上に塗布し、上記液晶性化合物の配向性を固定化することで形成することが出来る。

#### 【0117】

次に本発明に係わる棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。なお、棒状液晶性化合物には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性化合物を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性化合物として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性化合物は、（液晶）ポリマーと結合していてもよい。棒状液晶性化合物については、季刊化学総説第22巻液晶の化学（1994）日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。棒状液晶性化合物の複屈折率は、0.001～0.7の範囲にあることが好ましい。棒状液晶性化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基（Q）の例を、以下に示す。

## 【0118】

## 【化19】

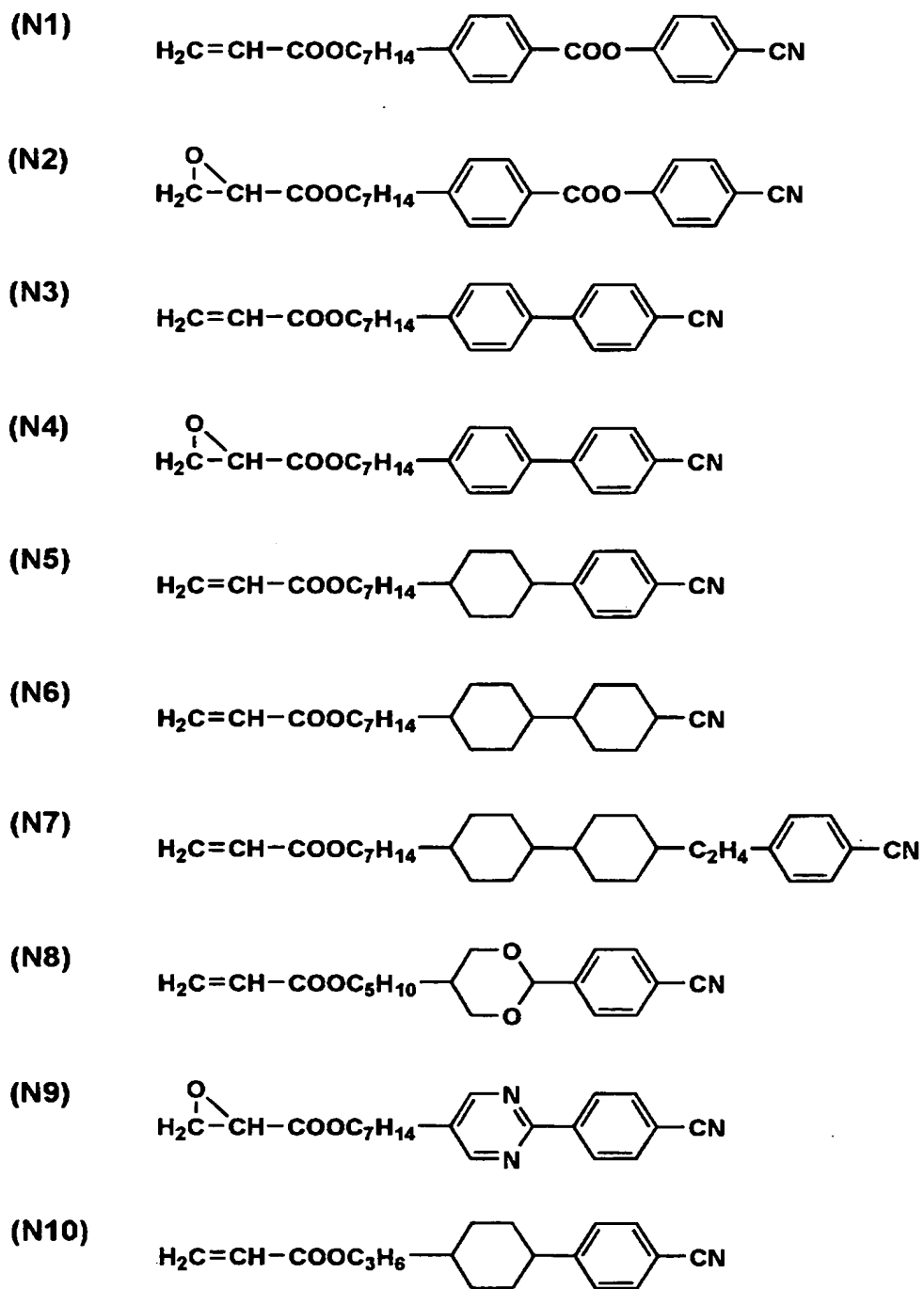
(Q1)	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	(Q2)	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
(Q3)	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	(Q4)	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$
(Q5)	$-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	(Q6)	$-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
(Q7)	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	(Q8)	$-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$
(Q9)	$-\underset{\text{HN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	(Q10)	$-\text{SH}$
(Q11)	$-\text{CHO}$	(Q12)	$-\text{OH}$
(Q13)	$-\text{CO}_2\text{H}$	(Q14)	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
(Q15)	$-\text{NH}_2$	(Q16)	$-\text{SO}_3\text{H}$
(Q17)	$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$		

## 【0119】

重合性基 (Q) としては、不飽和重合性基 (Q1～Q7)、エポキシ基 (Q8) またはアジリジニル基 (Q9) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (Q1～Q6) であることが最も好ましい。棒状液晶性化合物は、短軸方向に対してほぼ対称となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。以下に、棒状液晶性化合物の例を示す。

## 【0120】

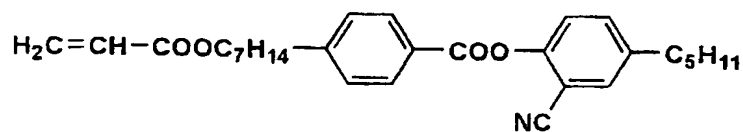
## 【化 20】



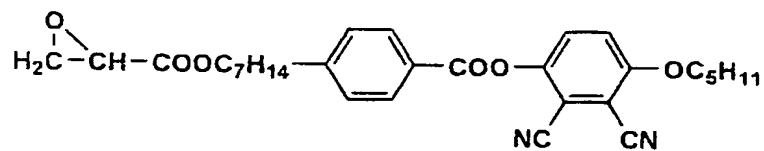
## 【0121】

## 【化 2 1】

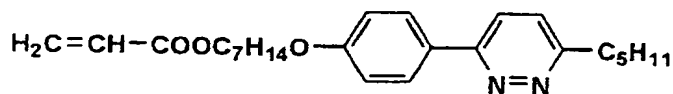
(N11)



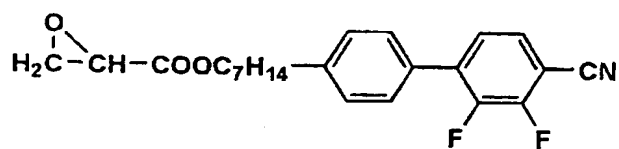
(N12)



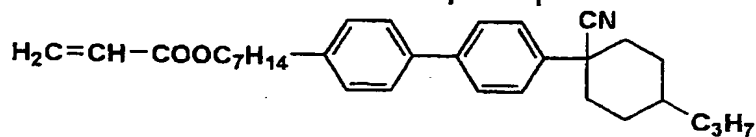
(N13)



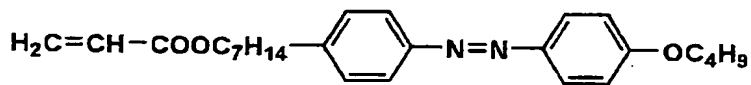
(N14)



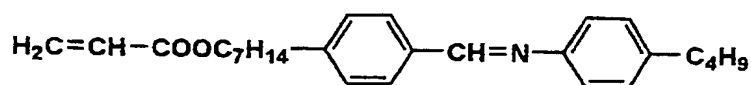
(N15)



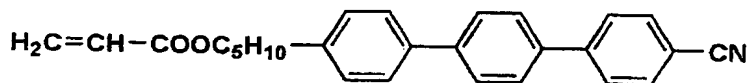
(N16)



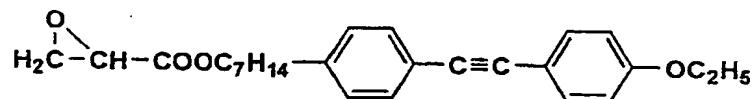
(N17)



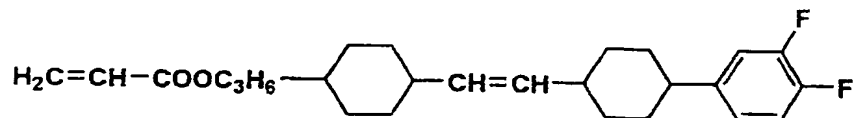
(N18)



(N19)

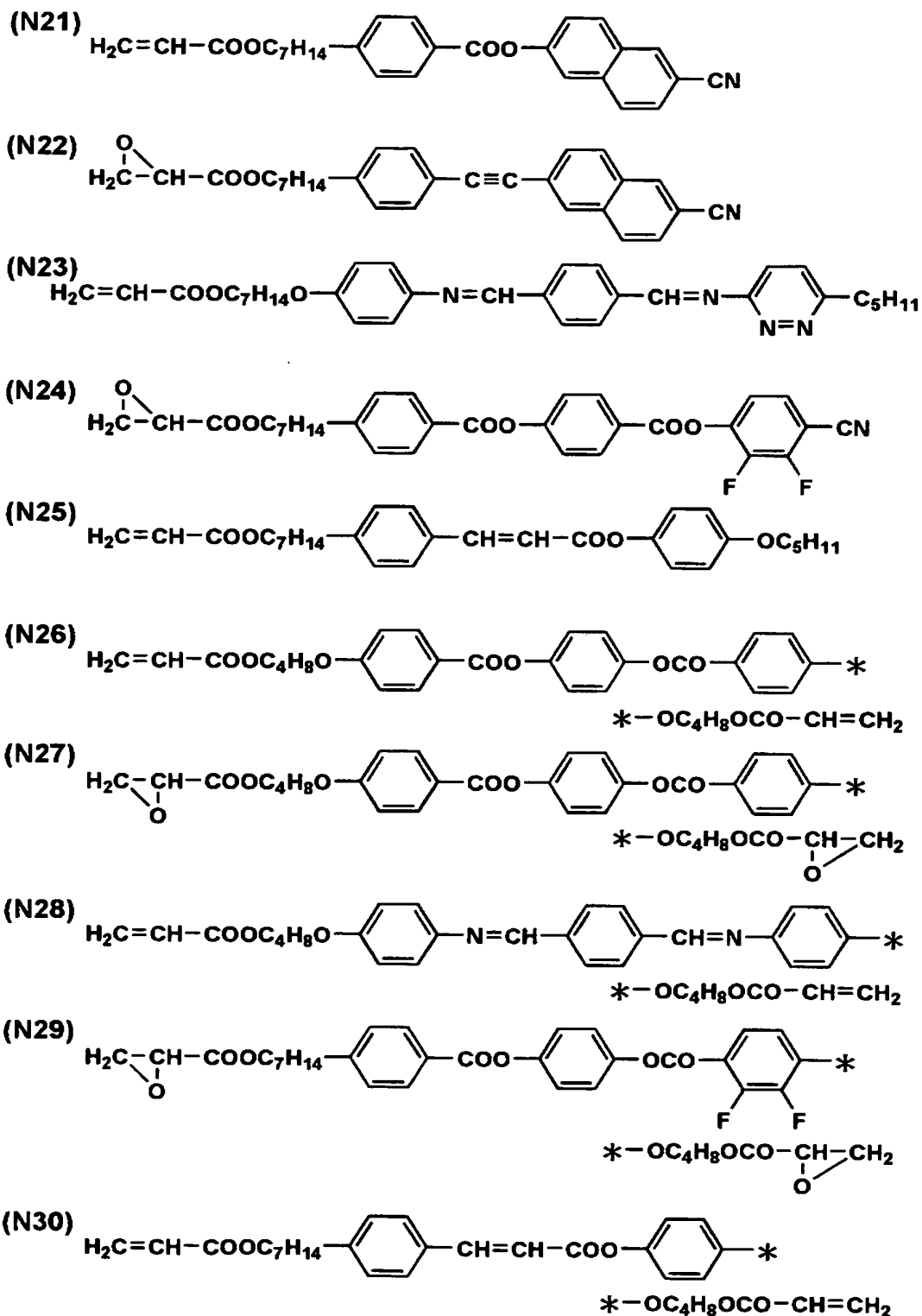


(N20)



## 【0 1 2 2】

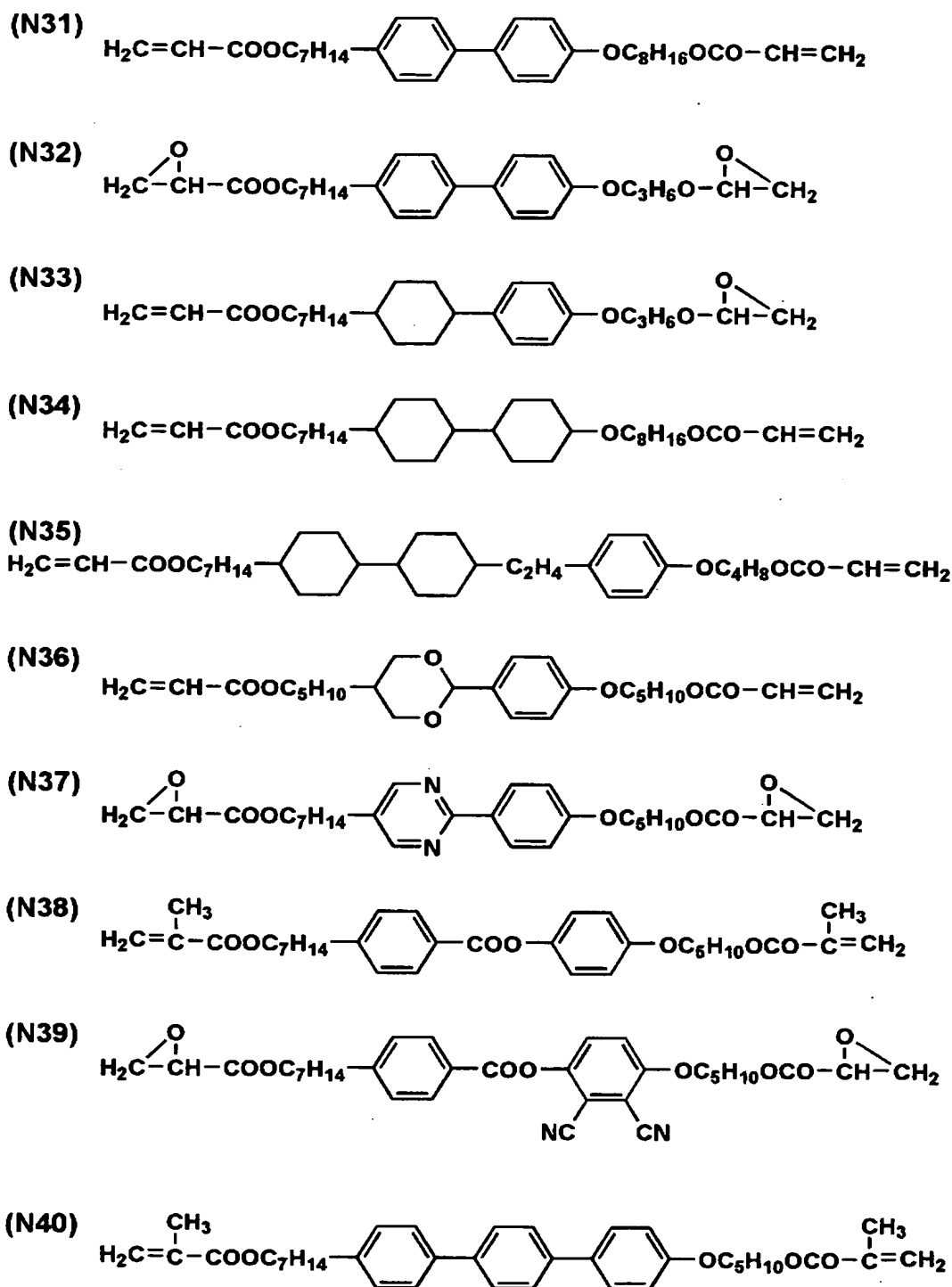
## 【化 2 2】



## 【0 1 2 3】



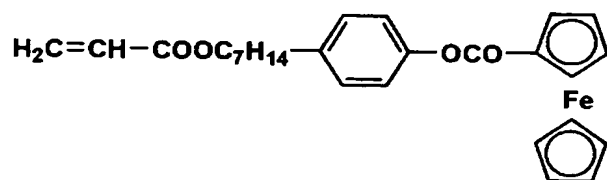
【化 2 3】



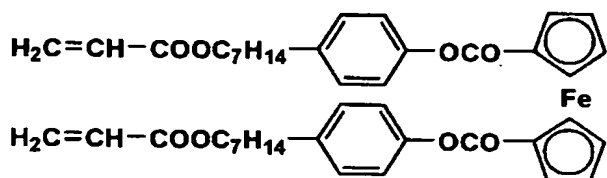
【0 1 2 4】

【化 2 4】

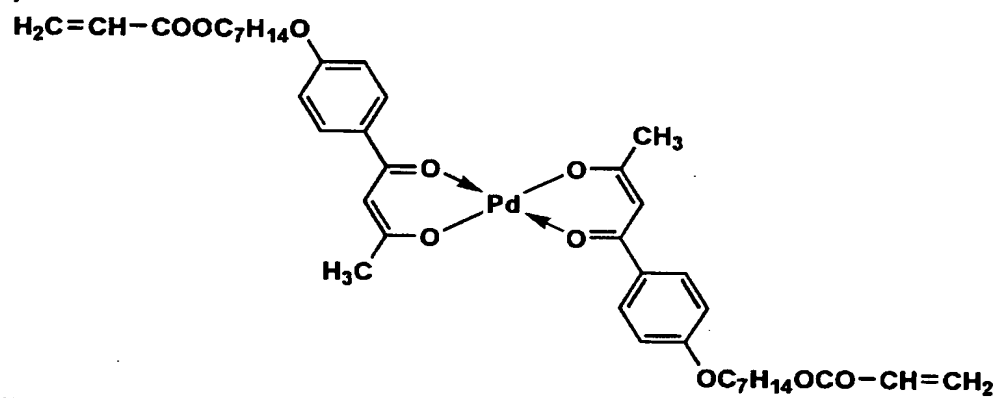
(N41)



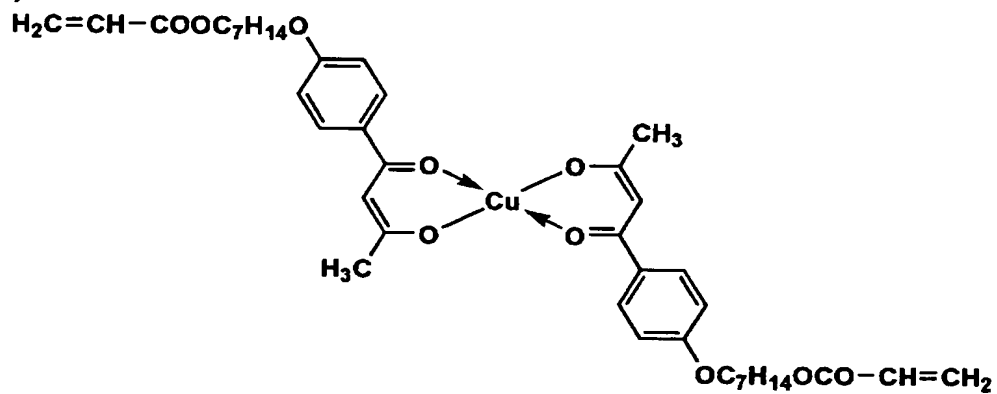
(N42)



(N43)



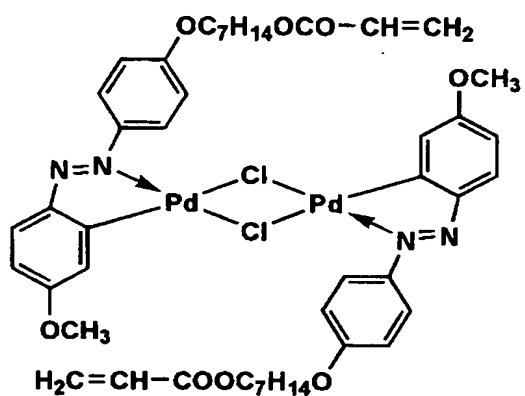
(N44)



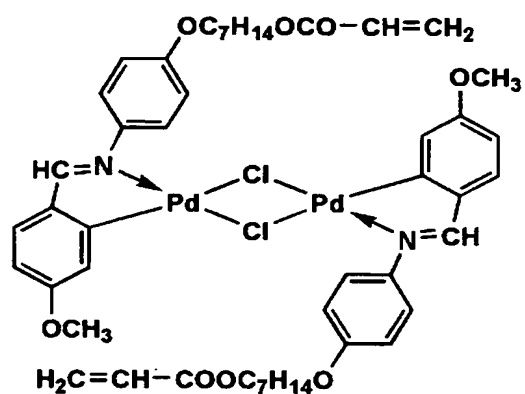
【 0 1 2 5】

【化 25】

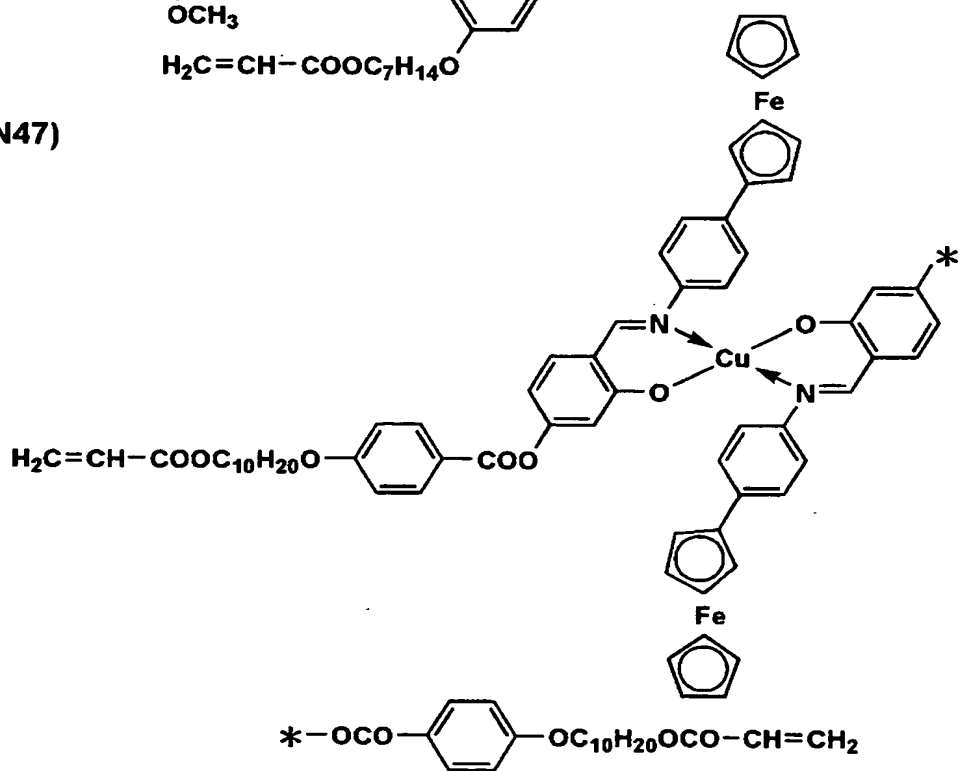
(N45)



(N46)



(N47)



【0126】

一方、円盤状（ディスコティック）液晶性化合物を用いる例としては、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Letters, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。さらに、円盤状液晶性化合物としては、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造のものも含まれ、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであればこれらに限定されるものではない。また、本発明において、円盤状液晶性化合物から形成される光学異方性層は、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば、低分子の円盤状液晶性化合物が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。円盤状液晶性化合物の好ましい例は、特開平8-50206号公報に記載されている。また、円盤状液晶性化合物の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。

#### 【0127】

円盤状液晶性化合物を重合により固定するためには、円盤状液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有する円盤状液晶性化合物は、下記一般式（5）で表される化合物であることが好ましい。

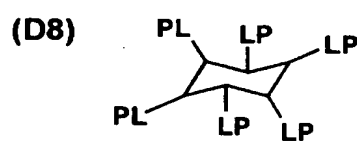
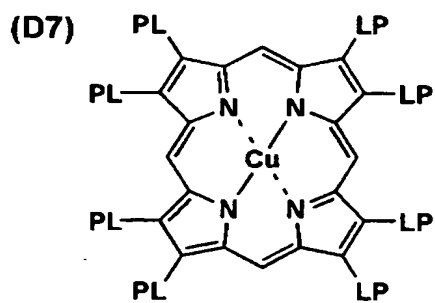
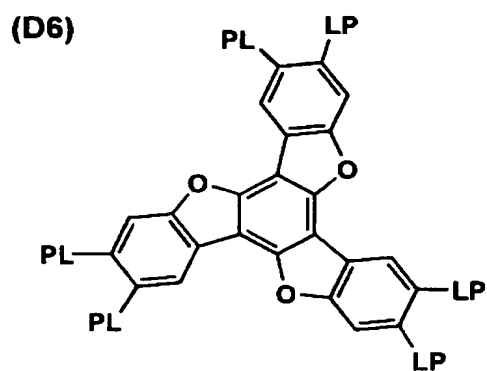
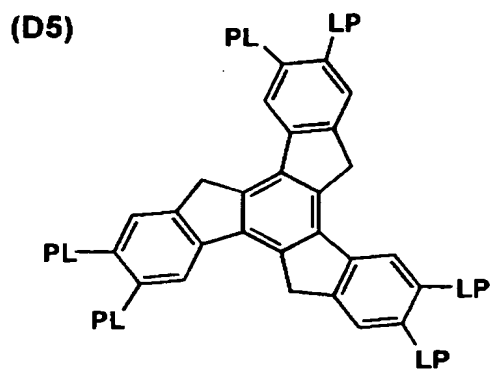
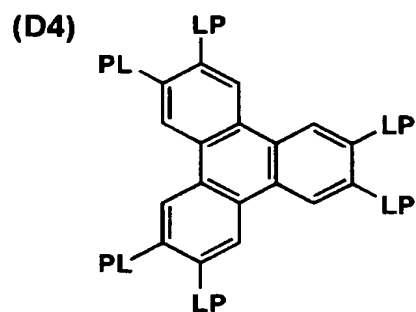
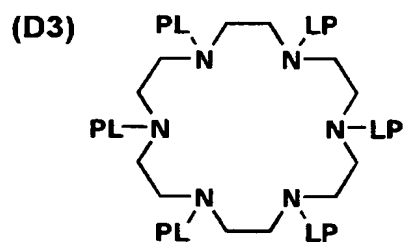
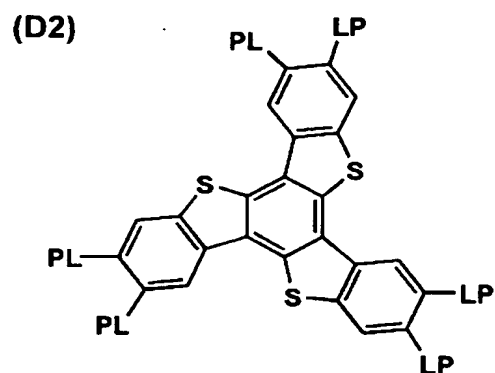
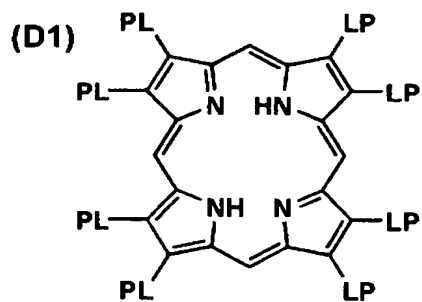
#### 【0128】

一般式 (5)  $D(-L-P)_n$

式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、そして、nは4～12の整数である。円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LP(またはPL)は、二価の連結基(L)と重合性基(P)との組み合わせを意味する。

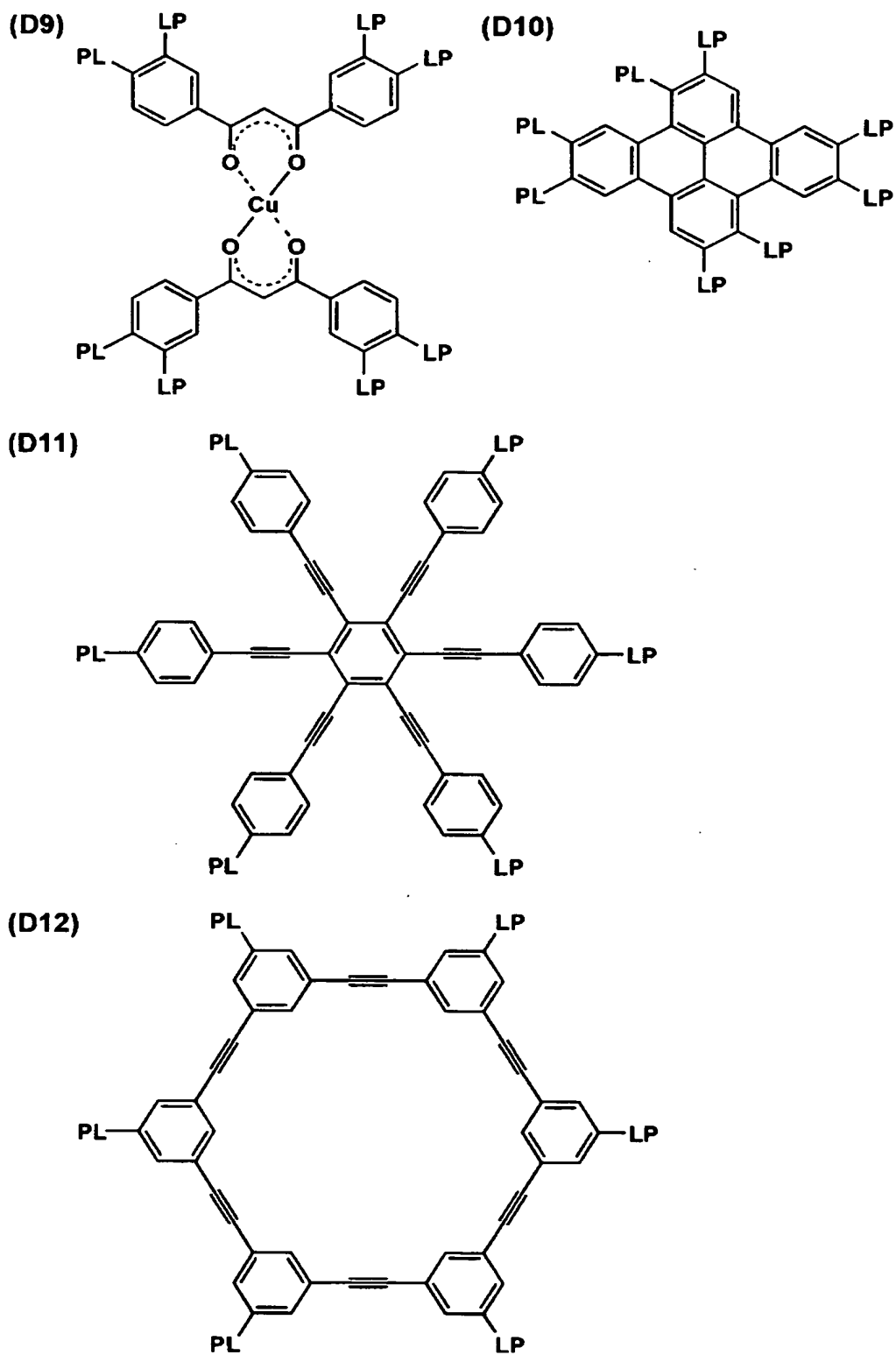
【0129】

【化 26】



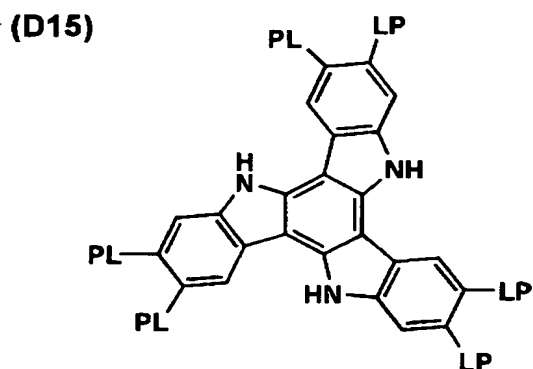
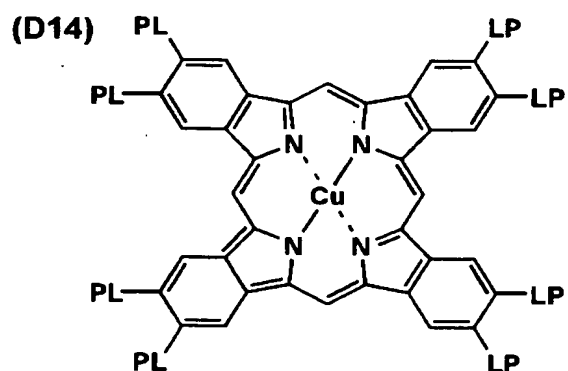
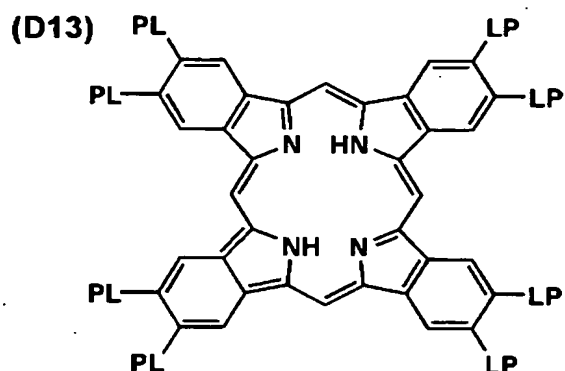
【0130】

【化 27】



【0131】

## 【化 28】



## 【0132】

一般式 (5) において、二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結



基であることがさらに好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$  および  $-\text{O}-$  からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2～12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6～10であることが好ましい。

### 【0133】

二価の連結基 (L) の例を以下に示す。左側が円盤状コア (D) に結合し、右側が重合性基 (P) に結合する。AL はアルキレン基またはアルケニレン基、AR はアリーレン基を意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基 (例、アルキル基) を有していてもよい。

### 【0134】

L1:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-$

L2:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L3:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-$

L4:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L5:  $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-$

L6:  $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L7:  $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L8:  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

L9:  $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-$

L10:  $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L11:  $-\text{O}-\text{AL}-$

L12:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

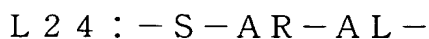
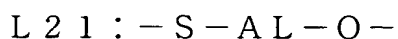
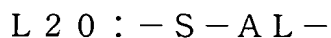
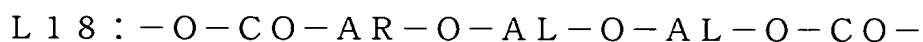
L13:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L14:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

L15:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$

L16:  $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{CO}-$

L17:  $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

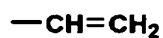


一般式 (5) の重合性基 (P) は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基 (P) の例を以下に示す。

【0135】

【化29】

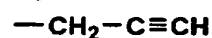
(P1)



(P2)



(P3)



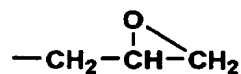
(P4)



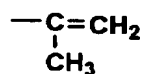
(P5)



(P6)



(P7)



(P8)



(P9)



(P10)



(P11)



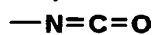
(P12)



(P13)



(P14)



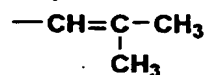
(P15)



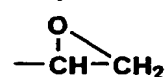
(P16)



(P17)



(P18)



【0136】

重合性基 (P) は、不飽和重合性基 (P 1、P 2、P 3、P 7、P 8、P 15、P 16、P 17) またはエポキシ基 (P 6、P 18) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (P 1、P 7、P 8、P 15、P 16、P 17) であることが最も好ましい。一般式 (5) において、n は 4 ~ 12 の整数である。具体的な数字は、円盤状コア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と P の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

#### 【0137】

円盤状液晶性化合物を用いる場合、光学異方性層は負の複屈折を有する層であって、そして円盤状構造単位の面が、セルロースアセテートフィルム表面に対して傾き、且つ円盤状構造単位の面とセルロースアセテートフィルム表面とのなす角度が、光学異方性層の深さ方向に変化していることが好ましい。

#### 【0138】

円盤状構造単位の面の角度 (傾斜角) は、一般に、光学異方性層の深さ方向でかつ光学異方性層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。さらに、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化などを挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、傾斜角が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。さらに、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

#### 【0139】

支持体側の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択をすることにより、調整することができる。また、表面側 (空気側) の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは円盤状液晶性化合物とともに使用する他の化合物を選択することにより調整することができる。円盤状液晶性化合物とともに使用する化合物の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー

などを挙げることができる。更に、傾斜角の変化の程度も、上記と同様の選択により調整できる。

#### 【0140】

円盤状液晶性化合物とともに使用する可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、円盤状液晶性化合物と相溶性を有し、円盤状液晶性化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物の添加量は、円盤状液晶性化合物に対して一般に1～50質量%の範囲にあり、5～30質量%の範囲にあることが好ましい。

#### 【0141】

円盤状液晶性化合物とともに使用するポリマーとしては、円盤状液晶性化合物と相溶性を有し、円盤状液晶性化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。円盤状液晶性化合物の配向を阻害しないように、上記ポリマーの添加量は、円盤状液晶性化合物に対して一般に0.1～10質量%の範囲にあり、0.1～8質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

#### 【0142】

光学異方性層は、一般に円盤状液晶性化合物および他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方性層は、円盤状液晶性化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却する

ことにより得られる。本発明に用いる円盤状液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相－固相転移温度としては、70～300℃が好ましく、特に70～170℃が好ましい。

#### 【0143】

#### 【実施例】

次に、本発明の実施態様とその効果を示しさらに説明するが、無論、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

#### 【0144】

まず各種物性の測定方法について、以下にまとめて記載する。

(セルロースエステルフィルム置換度、および酢化度の測定)

アセチルの置換度(DS<sub>a</sub>)およびプロピオニルの置換度(DS<sub>p</sub>)の測定は、ASTM-D817-96に準じて測定した。置換度(DS<sub>a</sub>)とは、セルロースエステル分子中、すべてのOH基の個数がいくつの酢酸と反応して置換されたか、それをグルコピラノーズ単位で表したものであり、従って、DS<sub>a</sub>は0から3の値をとる。

#### 【0145】

また、酢化度は、セルロースアセテート中の酢酸の質量%であり、下記の式に従って算出される。

#### 【0146】

酢化度 =  $\{DS_a \times (CH_3COOH \text{ の分子量})\} / \{(C_6H_{10}O_5) \text{ の分子量} + DS_a \times (CH_2CO \text{ の分子量}) + DS_p \times (CH_3CHCO \text{ の分子量})\}$

(R<sub>0</sub>、R<sub>t</sub>、遅相軸方向)

アッペの屈折率計により試料の平均屈折率を求めた。さらに、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器社製)を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長が590nmにおいて、複屈折率を測定し、得られた位相差の測定値と平均屈折率から計算により屈折率N<sub>x</sub>、N<sub>y</sub>、N<sub>z</sub>を求めた。また、同時に遅相軸の方向も測定を行った。

#### 【0147】

(光弾性係数C(m<sub>d</sub>)、C(t<sub>d</sub>)の測定)

製膜、乾燥後のフィルムに荷重を加えながらフィルム面内のリターデーション (R) を測定し、これをフィルムの厚み (d) で割って  $\Delta n (=R/d)$  を求める。荷重を変えながら  $\Delta n$  を求め、荷重- $\Delta n$  曲線を作成して、その傾きを光弾性係数とした。フィルム面内のリターデーション (R) は、リターデーション測定装置 (KOBURA 31PR、王子計測機器社製) を用い、波長 589 nm における値を測定した。フィルムの m d、t d 方向に荷重をかけそこから求めた光弾性係数をそれぞれ、 $C(m d) Pa^{-1}$  および  $C(t d) Pa^{-1}$  とした。

#### 【0148】

(寸法変化率)

フィルムにカッターで約 10 cm の巾になるように目印をつけ 23℃、50% RH で 24 時間放置したのちその長さを測定した。その後、フィルムを 80℃、90% RH 環境下で 50 時間処理を行った。処理後フィルムを再び 23℃、50% RH の環境で 24 時間以上放置し再びその距離を測定した。

#### 【0149】

処理前後の変化から m d、t d 方向におけるそれぞれの寸法変化率  $S(m d)$ 、 $S(t d)$  を求めた。

#### 【0150】

(視野角特性および耐久性)

視野角特性の評価には ELDIM 社製 E Z - c o n t r a s t を用い黒表示および白表示時の透過光量を測定した。視野角の評価はコントラスト = (白表示時の透過光量) / (黒表示時の透過光量) を算出し評価を行った。

#### 【0151】

視野角機能の耐久性の評価は 60℃、90% RH 条件で 500 h 処理を行った前後で視野角特性を測定しコントラスト 10 の視野角を示す角度の変化を観察した。

評価

○: 上下左右とも変化なし

△: 上下左右いずれかの方向に 2° 以上、5° 未満の視野角変化あり

×: 上下左右いずれかの方向に 5° 以上の視野角変化あり

この場合、本発明では○、△が実用性ありとなる。

# 【0152】

## 実施例 1

(ドープ A の調製)

1 質量部のアエロジル R 9 7 2 と 9 質量部のエタノールを容器内で混合し、30 MP a の剪断力を有するマントンゴーリン分散機で細分散して微粒子原液とし、耐圧密閉容器に 9 質量部の塩化メチレンで希釈しフィラー分散希釈液とした。

# 【0153】

1 4. 2 質量部の塩化メチレンに 1. 2 質量部の紫外線吸収剤と 0. 7 質量部のセルロースエステル (表 1 の A に記載) を溶解し、3. 0 質量部の上記フィラー分散希釈液を添加、攪拌してフィラー添加液とした。別の耐圧密閉容器に下記のセルロースエステル溶液組成物を導入し、高温溶解方法でセルロースエステル溶液を調製した。耐圧密閉容器内圧力を 0. 2 MP a とし、攪拌しながら溶解させた。次に上記フィラー添加液 0. 0 4 質量部を質量部 1. 0 のセルロースエステル溶液に注ぎ、十分攪拌してから一晩そのまま放置した。その後溶液を安曇濾紙社製の安曇濾紙 NO. 2 4 4 を使用して濾過し、ドープ A を調製した。

# 【0154】

【表 1】

セルロースエステル	X	Y	X + Y	酢化度
A	1.9	0.75	2.65	40%
B	2.8	0	2.8	60%

# 【0155】

(セルロースエステル溶液組成物)

セルロースエステル (表 1 の A に記載)	1 0 0 質量部
T P P	8. 5 質量部
E P E G	2 質量部
塩化メチレン	3 0 0 質量部
エタノール	5 7 質量部

## (ドープBの調製)

ドープA調製時のセルロースエステル(表1のAに記載)を酢化度60%のセルロースエステルBに代替し、さらに、前記例示化合物A-7をセルロースエステル100質量部に対して6質量部加え上記ドープA調製と同様にしてドープBを調製した。

## 【0156】

## (ドープCの調製)

ドープBの調製において、化合物A-7を加えずにその他は同様にしてドープCを調製した。

## 【0157】

## (光学補償セルロースエステルフィルムの作製)

前記ドープAを用いて、ドープ温度35℃、支持体温度35℃に調整して、ダイからステンレス製支持体ベルト上に流延した。支持体上での乾燥風温度は40℃とした。その後支持体温度を20℃として、残留溶媒量80質量%でウェブを支持体から剥離した。次いで、テンターを用いてウェブの両端をクリップで把持しながら延伸倍率1.3倍、延伸時ウェブ温度80℃、延伸時ウェブ残溶媒20%の条件で延伸を行った。ウェブをさらに、搬送張力を100N、乾燥温度100℃、500本のロールにより幅手方向の緩和を行いながら乾燥し、ロール状光学補償セルロースエステルフィルムDを得た。

## 【0158】

## (視野角補償一体型偏光板(光学補償偏光板)の作製)

ロール状光学補償セルロースエステルフィルムDをそれぞれ、60℃の2mol/l濃度の水酸化ナトリウム水溶液中で2分間処理、水洗した後、100℃で10分間乾燥しアルカリ鹼化処理偏光板用保護フィルムを作製した。

## 【0159】

一方別に、厚さ120 $\mu$ mのポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50℃で4倍に延伸して偏光子(偏光膜)を作製した。

## 【0160】



偏光子の両面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として偏光板用保護フィルムを貼り合わせ視野角補償一体型偏光板Eを作製した。なお、この時偏光子の透過軸と光学補償セルロースエステルフィルムの遅相軸は平行になるように貼合を行った。

#### 【0161】

また、ロール状光学補償セルロースエステルフィルムDの作製において、幅手延伸後のフィルムを緩和させずに乾燥させる以外は同様にしてロール状光学補償セルロースエステルフィルムF（比較例）を得た。

#### 【0162】

以下、上記と同様の方法で偏光子と貼合し視野角補償一体型偏光板G（比較例）を作製した。

#### 【0163】

ロール状光学補償セルロースエステルフィルムDの作製において、ドープAのかわりにドープBを用いて同様に緩和乾燥を行った光学補償セルロースエステルフィルムHを作製した。

#### 【0164】

ロール状光学補償セルロースエステルフィルムFの作製において、ドープAのかわりにドープBを用いてロール状光学補償セルロースエステルフィルムI（比較例）を作製した。

#### 【0165】

得られたHおよびIを用いて、視野角補償一体型偏光板M（本発明）、N（比較例）をそれぞれ作製し評価を行った。

#### 【0166】

また、ドープCを用いて緩和乾燥を行った光学補償セルロースエステルフィルムJを作製した。得られたJを用いて、視野角補償一体型偏光板K（本発明）をそれぞれ作製し評価を行った。

#### 【0167】

下記表2に視野角補償セルロースエステルフィルムの物性とそれを用いた光学補償偏光板の性能についてまとめて表した。

【0168】

【表2】

偏光板	R <sub>0</sub>	R <sub>t</sub>	C(md)	C(td)	S(md)	S(td)	視野角機能の耐久性
E	35	135	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.40 \times 10^{-11}$	0.9%	0.3%	○
G	38	138	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.38 \times 10^{-11}$	0.2%	0.8%	×
M	40	130	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.31 \times 10^{-11}$	0.2%	0.1%	○
N	43	140	$1.27 \times 10^{-11}$	$1.30 \times 10^{-11}$	0.3%	0.5%	×
K	25	85	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.38 \times 10^{-11}$	0.2%	0.1%	○

【0169】

上記のように、本発明内の視野角補償一体型偏光板E、M、Kの光学補償フィルムは、 $|S(md)| > |S(td)|$ かつ $C(md) < C(td)$ であり、

寸法変化の大きな方向では光弾性係数が小さく視野角に与える影響は小さいため、結果的に視野角耐久性評価で○を達成出来た。

#### 【0170】

しかしながら、比較例の視野角補償一体型偏光板G、Nの光学補償フィルムでは、寸法変化の大きい方向での光弾性係数が大きく位相差に変化を生じたため十分な視野角耐久性は得られなかった。

#### 【0171】

但し、視野角補償一体型偏光板Kでは、フィルムのヘイズが高いという点では問題があった。

#### 【0172】

##### 実施例2

上記実施例1で作製した視野角補償一体型偏光板EおよびGの一方の面にアルキル変性ポリビニルアルコール ( $0.1 \mu\text{m}$ ) を塗設、 $65^\circ\text{C}$ の温風で乾燥させた後、フィルム長手方向(偏光子の吸収軸方向)と平行にラビング処理を行い、配向層を形成した。

#### 【0173】

さらに、下記組成の溶液LC-1を配向層上に塗設した。酸素濃度0.1%以下の条件下で $450 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線により配向固定を行い、片側にネマティックハイブリッド構造をもつ光学異方層を塗設、視野角補償一体型偏光板EおよびGに対応し、視野角補償偏光板LおよびOをそれぞれ得た。なお、上記の処理は、ロール搬送を通じて行った。

#### 【0174】

光学異方層が液晶セルのガラス面側に配置されるように貼り合わせ、上記実施例1と同様に評価を行った。結果、本発明の視野角補償偏光板Lは視野角補償の耐久性評価において○であったが、比較の視野角補償偏光板Oは×の評価となった。

#### 【0175】

(LC-1組成)

MEK (メチルエチルケトン)

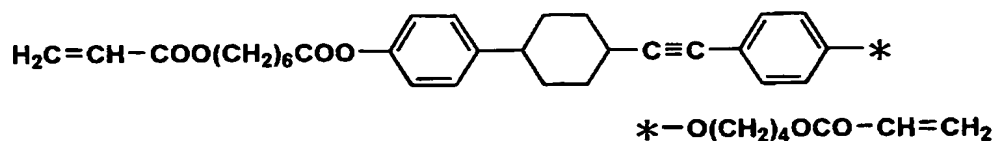
88質量部

化合物 1	3 質量部
化合物 2	3 質量部
化合物 3	3 質量部
化合物 4	2 質量部
イルガキュアー 369 (チバスペシャリティケミカル社製)	1 質量部

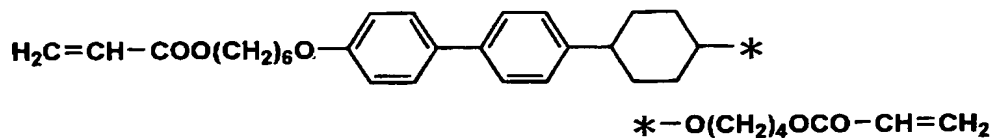
【0176】

【化30】

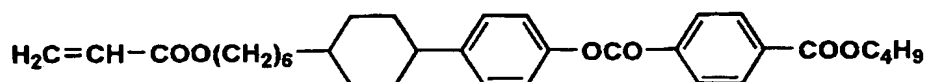
化合物1



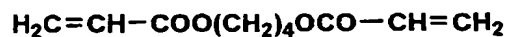
化合物2



化合物3



化合物4



【0177】

実施例 3

実施例 1 で得られた視野角補償一体型偏光板 E、G、M、N の一方の面にアルキル変性ポリビニルアルコール (0.1 μm) を塗設し、65℃の温風で乾燥させた後、フィルム長手方向 (偏光子の吸収軸方向) と平行にラビング処理を行い、配向層を形成した。

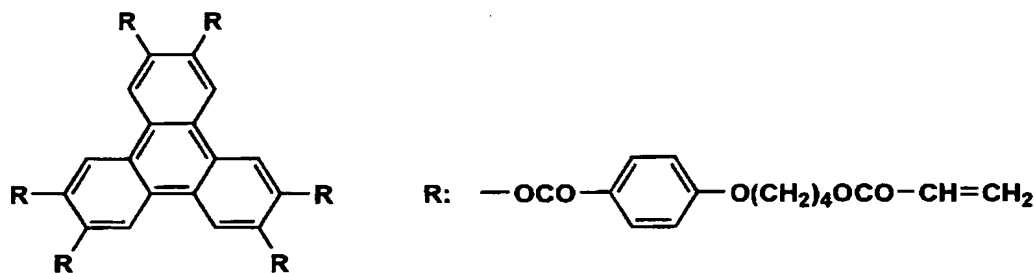
## 【0178】

下記の円盤状液晶性化合物 41.01 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート (V#360、大阪有機化学社製) 4.06 g、セルロースアセテートブチレート (CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製) 0.90 g、セルロースアセテートブチレート (CAB531-1、イーストマンケミカル社製) 0.23 g、光重合開始剤 (イルガキュアー907、チバガイギー社製) 1.35 g、増感剤 (カヤキュアーDET X、日本化薬社製) 0.45 g を 102 g のメチルエチルケトンに溶解し塗布液を作製した。

## 【0179】

## 【化31】

## 円盤状液晶性化合物



## 【0180】

次にアルキル変性ポリビニルアルコール配向層上に#3.6のワイヤーバーで上記塗布液を塗布した。これを130℃の恒温ゾーンで2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60℃の雰囲気下で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。

## 【0181】

上記の方法で光学補償セルロースエステルフィルムD、F、H、Iに対応して光学異方層を塗設した光学補償偏光板P、Q、R、Sを作製した。実施例2と同様に評価を行ったところ、本発明の光学補償偏光板PおよびRは視野角補償耐久性改善効果を達成することが出来たが、本発明外で比較例のQおよびSについて

は視野角耐久性評価で×の評価となり本発明の効果がこの場合においても確認された。

【0182】

【発明の効果】

本発明により、優れた視野角補償機能を有する光学補償フィルムを提供し、経時での視野角補償機能の耐久性を向上させることが出来る光学補償フィルム用支持体、光学補償フィルム、視野角補償一体型偏光板及び液晶表示装置を提供することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液晶表示装置の視野角補償機能の耐久性を上げる光学補償フィルム用支持体、光学補償フィルム、視野角補償一体型偏光板及び液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 セルロースフィルムの長手、幅手方向の光弾性係数  $C(m d)$ 、 $C(t d)$  が、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-13} Pa^{-1}$  で、かつ  $C(m d) < C(t d)$ 、各方向の  $80^{\circ}C$ 、 $90\%RH$  で  $50$  時間処理前後の寸法変化率  $S(m d)$ 、 $S(t d)$  が  $-1 \sim 1\%$  で、かつ  $|S(m d)| > |S(t d)|$  下記式 (I) の  $R_0$  が  $20 \sim 70 nm$ 、下記式 (II) の  $R_t$  が  $70 \sim 400 nm$  である光学補償フィルム用支持体。

$$(I) \quad R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-041030
受付番号	50300263328
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 2月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 2月19日

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 4 1 0 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社